THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT

ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS VI -

par **Marie Thérèse VANDENBORRE**

pour obtenir le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THESE

Contribution à la connaissance de la structure pyrochlore par spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge, et par diffraction des rayons X .

---

soutenue le 6 octobre 1981

devant le Jury constitué de : **MM. H. BRUSSET**
M. DELHAYE
A. DESCHANVRES
J. LIVAGE
R. PICK

invités : **MLLE. E. HUSSON**
M. D. MICHEL

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT

ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS VI -

par **Marie Thérèse VANDENBORRE**

pour obtenir le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THESE

Contribution à la connaissance de la structure pyrochlore par spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge, et par diffraction des rayons X .

---

soutenue le 6 octobre 1981

devant le Jury constitué de :

MM. H. BRUSSET
M. DELHAYE
A. DESCHANVRES
J. LIVAGE
R. PICK

invités :

MLLE. E. HUSSON
M. D. MICHEL

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon père

A ma mère
A Marc, Florence, Nicolas
témoignage de mon affection

A Elizabeth Husson
témoignage de mon amitié

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0030

Essayez de voir seulement ce que vous devez à la chimie:

Le matin, vous vous levez et vous recevez le jour par des vitres transparentes qui sont des produits de la chimie. Le savon que vous prenez pour votre toilette, la pâte dentifrice parfumée dont vous vous servez, votre peigne et peut-être votre brosse à dents ainsi que le dessus de votre brosse à cheveux sont dus aux travaux des chimistes.

Vous vous habillez, mais vous ne quittez pas le domaine de la chimie. Car c'est elle qui a préparé pour vos vêtements les matières colorantes qui fixent dans leur tissu des nuances claires ou sombres. Et si vous les avez tachés, c'est la chimie qui donne à votre mère le moyen d'effacer les traces de vos imprudences.

Vous voici à table. Le chimiste a fourni au cultivateur les engrais qui ont fait pousser le blé, père du pain. Votre chocolat, que vous mangez de si bon appétit; le lait condensé que vous y mêlez peut-être, c'est le travail du chimiste qui vous a permis d'en savourer la douceur.

La chimie, compagne invisible, part avec vous à l'école, vous en emportez les marques dans votre cartable qui a été tanné, s'il est de cuir, avec des produits chimiques, ou recouvert, s'il est de carton, d'un autre produit chimique destiné à imiter le cuir. Et dans votre cartable lui-même, c'est la chimie qui a fait le papier de vos livres et l'encre dont ils sont imprimés...

Voyez, un enfant joue avec un ballon dans la cour de l'école; une automobile passe et peut-être entendez-vous le ronflement d'un avion dans le ciel. Le caoutchouc de ce ballon, celui qui entoure les roues de l'automobile, l'essence qui donne à la voiture sa vitesse si souple et si sûre et qui permet à l'avion de traverser le ciel comme un oiseau formidable, ces morceaux de métal qui semble devenus vivants, le vernis qui les recouvre et qui brille au soleil, tout a la même origine, le laboratoire du chimiste, toutes ces merveilles n'existent que par la chimie.

Et dans l'école où vous entrez elle est encore là. Elle a calculé le mortier et le ciment des murs, la peinture qui en protège le plâtre; elle a peint votre tableau noir; elle a imprégné de matières propres à former des images les films, les plaques et les papiers photographiques grâce auxquels vous aurez bientôt une séance récréative.

JEAN JACQUES

Les confessions d'un chimiste ordinaire
pages 47-48, Editions du SEUIL, PARIS,
- 1981 -

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Systématique de l'Université Pierre et Marie CURIE, sous la direction de Monsieur le Professeur BRUSSET. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude pour ses conseils éclairés et l'intérêt qu'il a toujours porté à l'avancement de ce travail.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Messieurs les Professeurs DELHAYE et DESCHANVRES pour l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de juger le contenu de ma thèse et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université, et à Messieurs les Professeurs PICK et LIVAGE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire et l'honneur qu'ils me font de participer au Jury.

Ma gratitude va tout particulièrement à Mademoiselle HUSSON pour sa collaboration de tous les instants, ses conseils éclairés et encouragements, nos nombreuses et fructueuses discussions qui m'ont constamment soutenue pour mener à bien ce travail. Je trouve ici les mots bien faibles pour lui dire combien l'amitié dont elle m'honore m'est chère.

Ma gratitude est également très vive pour Monsieur MICHEL dont l'aide scientifique et technique m'a été très précieuse. Sa coopération efficace et compétente a permis un plus large développement de ce travail.

Monsieur N.GUYEN QUY DAO a mis à ma disposition les appareils et les programmes de son laboratoire. Je lui suis très reconnaissante.

Je remercie beaucoup Monsieur FOURQUET qui m'a aimablement préparé et envoyé des produits qu'il avait étudiés. Je tiens également à remercier très vivement Monsieur DRIFFORD, Monsieur et Madame DA SILVA, Messieurs DESNOYERS et DE SAINT PAUL, Madame LE CALVE et Madame REVAULT, Messieurs CACHET et BENOUNA qui m'ont prodigué leur aide tant pour les mesures qu'ils ont effectuées que pour le temps qu'ils ont accepté de me consacrer.

Je n'oublie pas mes camarades chercheurs et techniciens pour leur constante et aimable collaboration. J'adresse tout particulièrement des remerciements à Madame REPELIN, Madame BOIS, Mademoiselle CHUBB pour leur aide précieuse.

Egalement j'adresse mes remerciements les plus vifs à Madame COLOMBIER pour son travail consciencieux et sa grande gentillesse, Mademoiselle CEREZ qui a assuré un travail important et délicat d'enregistrement des spectres, Monsieur CHATRY qui a tout spécialement participé aux synthèses des composés, Monsieur BELLESSORT pour son concours dans la réalisation matérielle de ma thèse et Madame DERQUENNES qui a dactylographié ce texte avec beaucoup de soin et de compétence.

PLAN DE LA THESE

pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I : La structure pyrochlore

I-1- Données cristallographiques 11

I-2- Description de la structure 17

I-3- Les diverses familles de composés pyrochlores :

I-3-a Les pyrochlores $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ 20

I-3-b Les pyrochlores $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ 21

I-3-c Les pyrochlores $A_2^{1+}B_2^{5+}O_6$ 22

I-3-d Les pyrochlores $A^{1+}B_2^{5+}O_5F$ ou $ABB'O_6$ (F_6) 22

CHAPITRE II : Techniques expérimentales, attribution des fréquences

II-1- Préparation des échantillons 28

II-2- Analyse radio-cristallographique des échantillons 29

II-3- Spectroscopie de diffusion Raman 29

II-4- Spectroscopie d'absorption infra-rouge 31

II-5- Dénombrement théorique des mouvements par la théorie des groupes :

II-5-a Composés de formule $A_2B_2O_7$ 33

II-5-b Composés de formule $A_2B_2O_6$ 33

II-5-c Composés de formule AB_2O_5F 34

II-6- Analyse des spectres ; attribution des fréquences :

II-6-a Etude des spectres de diffusion Raman polarisés à 100K d'un monocristal $Y_2Ti_2O_7$ 35

II-6-b Comparaison des spectres d'absorption infra-rouge 41

CHAPITRE III : Analyse en coordonnées normales et champ de force de composés pyrochlores du type $Ln_2B_2O_7$ (B=Ti,Zr,Hf,Sn)

III-1- Méthode de calcul et programmes utilisés 48

III-2- Analyse en coordonnées normales d'un composé pyrochlore $A_2B_2O_7$:

III-2-a Dénombrement des modes de vibration dans la symétrie D3d 49

III-2-b Dénombrement en coordonnées internes 51

III-2-c Constantes de force , constantes 53

III-3- Résultats obtenus pour $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln=Sm,Gd,Yb,Y) 57

III-4- Résultats obtenus pour les zirconates et hafnates de lanthane et néodyme 75

III-5- Résultats obtenus pour les stannates de lanthanide et d'yttrium 82

pages

III-6- Comparaison des résultats obtenus pour tous les composés d'yttrium et de lanthanide étudiés 90

III-6-a Comparaison des champs de force 90

III-6-b Aspect structural 91

III-7- Spectres-type d'un composé de structure pyrochlore

III-7-a Spectre-type d'absorption infra-rouge 93

III-7-b Spectre-type de diffusion Raman 94

CHAPITRE IV : Les tantalates,niobates et antimoniates pyrochlores

IV-1- Etude spectroscopique des composés $Cd_2Ta_2O_7$,$Cd_2Nb_2O_7$,$Cd_2Sb_2O_7$ 102

IV-2- Etude spectroscopique des composés lacunaires: $Tl_2Ta_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$, $Ag_2Sb_2O_6$ et $Na_2Sb_2O_6$ 112

IV-3- Etude spectroscopique des composés oxyfluorés AB_2O_5F avec A=Rb,Cs,Tl et B=Ta,Nb 121

IV-4- Etude spectroscopique des niobate et tantalate de plomb non stoechiométriques 127

IV-5- Etude spectroscopique de deux niobates et tantalates de plomb romboedriques:$Pb_{2,31}B_2O_{7,31}$ et $Pb_{2,44}B_2O_{7,44}$ (B=Nb,Ta) 132

IV-6- Comparaison de l'ensemble des résultats spectroscopiques pour les composés pyrochlores étudiés :

IV-6-a Comparaison des champs de force et cations rencontrés 141

IV-6-b Apport de nos résultats spectroscopiques à la connaîssance de la structure pyrochlore 143

CHAPITRE V : Etude par diffraction des rayons X, d'un monocristal de formule $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$

V-1- Premiers essais d'étude structurale par diffraction des rayons X, d'un monocristal pyrochlore contenant du plomb,niobium,zinc 151

V-2- Préparation du monocristal 153

V-3- Données cristallographiques 153

V-4- Analyse chimique par la microsonde électronique de Castaing 155

V-5- Séries différences et affinements de la structure 155

V-6- Résultats et discussion 159

V-7- Etude spectroscopique de mélanges cationiques. Complémentarité des recherches cristallographiques par diffraction des rayons X et par spectroscopies infra-rouge et Raman :

V-7-a Mélanges cationiques sur les sites "16c",centres des octaèdres 163

V-7-b Mélanges cationiques sur les sites "16d" 165

V-7-c Sites particuliers 167

V-7-d Mélanges anioniques 172

	pages
CHAPITRE VI : Analyse en coordonnées normales des composés du type "$PbSb_2O_6$" . Comparaison des champs de force dans différents oxydes mixtes	
VI-1- Etude par spectroscopie infra-rouge et Raman des composés ASb_2O_6 (A=Pb,Ba,Ca,Sr,Cd)	177
VI-1-a Rappels structuraux	177
VI-1-b Denombrement théorique et analyse des spectres	181
VI-1-c Analyse en coordonnées normales	185
VI-1-d Résultats et discussion	187
VI-2- Comparaison des champs de force dans des oxydes mixtes de structures différentes (niobates,tantalates,antimoniates)	
VI-2-a Description des structures	195
VI-2-b Comparaison des champs de force	199
CONCLUSION GENERALE	207
BIBLIOGRAPHIE PAR CHAPITRES	213

INTRODUCTION

Depuis quinze ans, les composés de structure pyrochlore intéressent beaucoup de laboratoires par leur grand nombre - il existe en effet de multiples possibilités de solutions solides et synthèses nouvelles - et par leurs propriétés : ils peuvent être ferroélectriques (1, 2), conducteurs ioniques (3, 4) ; on les utilise en films ou en couches minces avec des propriétés électro-optiques (5) ou comme matériaux magnétohydrodynamiques par exemple dans la fabrication d'électrodes (6) Or si l'on étudie beaucoup leurs préparations, et leurs structures par diffraction des rayons X, l'étude vibrationnelle a été négligée. Certains auteurs hésitent à affirmer la symétrie cubique de quelques composés pyrochlores et s'étonnent des agitations thermiques importantes (7, 8) il semblait donc d'un grand intérêt d'aborder les liaisons chimiques dans la structure pyrochlore par une étude spectroscopique infra-rouge et Raman approfondie.

Pour mener à bien ce travail nous avons recherché, d'une part à obtenir un maximum d'informations expérimentales, et d'autre part, à effectuer les calculs complets des champs de force, par une analyse en coordonnées normales, pour plusieurs séries de composés pyrochlores.

L'information expérimentale a été recherchée dans plusieurs directions :

1) Nous présentons les spectres polarisés de diffusion Raman d'un monocristal $Y_2Ti_2O_7$, à la température de l'azote liquide. Ces spectres ont permis une attribution certaine des raies.

2) Nous donnons trente trois spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman de composés pyrochlores-type de formule $A_2^{III} B_2^{IV} O_7$ ou $A_2^{II} B_2^{V} O_7$ dont la moitié sont inédits.

3) Nous avons enregistré les spectres vibrationnels de composés lacunaires $A_2B_2O_6$, de composés non stoéchiométriques $Pb_{1,5}B_2O_{6,5}$ ou oxyfluorés AB_2O_5F, et de deux niobates de plomb de symétrie rhomboédrique. Nous avons également étudié diverses solutions solides dans les niobates et tantalates, présentant un mélange cationique en certains sites caractéristiques.

L'analyse en coordonnées normales a permis de connaître les champs de force pour vingt deux composés de structure pyrochlore, ce qui permet de développer des comparaisons et discussions à propos des liaisons, de l'évolution des forces de ces liaisons avec les paramètres structuraux ou les constantes physico-chimiques des cations.

Devant les difficultés et indéterminations liées à la structure pyrochlore, nous avons recherché une information supplémentaire en déterminant la structure d'un niobate de plomb et zinc non stoechiométrique, par la diffraction des rayons X sur monocristal. L'analyse chimique a été effectuée à la microsonde électronique de Castaing. Les résultats montrent l'occupation de certains sites particuliers ; le déplacement des atomes de plomb et les écarts à la symétrie cubique sont discutés. A plusieurs reprises, nous montrons les apports mutuels des méthodes de diffraction des rayons X et de spectroscopie infra-rouge et Raman.

Enfin, pour replacer nos résultats spectroscopiques dans un travail plus large sur les oxydes mixtes, constitués d'enchaînements d'octaèdres se reliant soit par les sommets, soit par les arêtes, nous avons effectué l'analyse en coordonnées normales pour cinq produits de type "$PbSb_2O_6$". Puis, en comparant les champs de force dans les structures columbite, "blocs 1 x 2", pérovskite, trirutile, type "$LiNbO_3$" et type "$PbSb_2O_6$", nous pouvons dégager les relations existant entre les constantes de force des liaisons et les enchaînements structuraux, les longueurs des liaisons, leur nature, et les caractéristiques des différents cations.

CHAPITRE I

La structure pyrochlore

- Description de la structure.

- Familles de composés ayant une structure de type pyrochlore.

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons et décrivons la structure dite "pyrochlore" en précisant, à partir de l'origine choisie pour tout ce travail :

- les différentes positions cristallographiques
- les valeurs des liaisons et angles interatomiques, calculées en fonction des deux paramètres variables de la structure : le paramètre de maille a et de position des anions u (48 f).

- ayant dû, pour simplifier, effectuer certains calculs dans un groupe spatial moins symétrique que le groupe réel, nous donnons les matrices de passage et la correspondance des coordonnées cartésiennes entre le groupe cubique initial et le groupe rhomboédrique sous-groupe du premier.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous citons plusieurs familles de composés pyrochlores étudiées dans la littérature en donnant leurs caractéristiques :

- les composés $A_2^{3+} B_2^{4+} O_7$
- les composés $A_2^{2+} B_2^{5+} O_7$
- les pyrochlores déficitaires $A_2B_2O_6$

Les composés mélangés AB_2O_5F et A B B' O_6 (ou F_6) et très brièvement les solutions solides, les composés non stoechiométriques et les pyrochlores déformés.

I-1 - Données cristallographiques

Le minéral pyrochlore fait partie d'une série de minéraux comparables (par exemple atopite, ralstonite, romeite, microlite) (1, 2, 3, 4, 5) ne se différenciant que par la nature et le nombre d'ions présents. Sa formule approximative est : $(Ca, Na, Ce, Th)_2 (Nb, Ta, Ti)_2 O_6 (OH, F)$. Il a donné son nom à une structure-type à laquelle appartiennent un grand nombre d'oxydes ou de fluorures mixtes tant stoechiométriques que non stoechiométriques de formule générale $A_2B_2O_6X$ (X = O, F, OH) avec huit groupements formulaires par maille. La symétrie cubique correspond au groupe Fd3m (6), l'arête de la maille étant voisine de 1,05 nm.

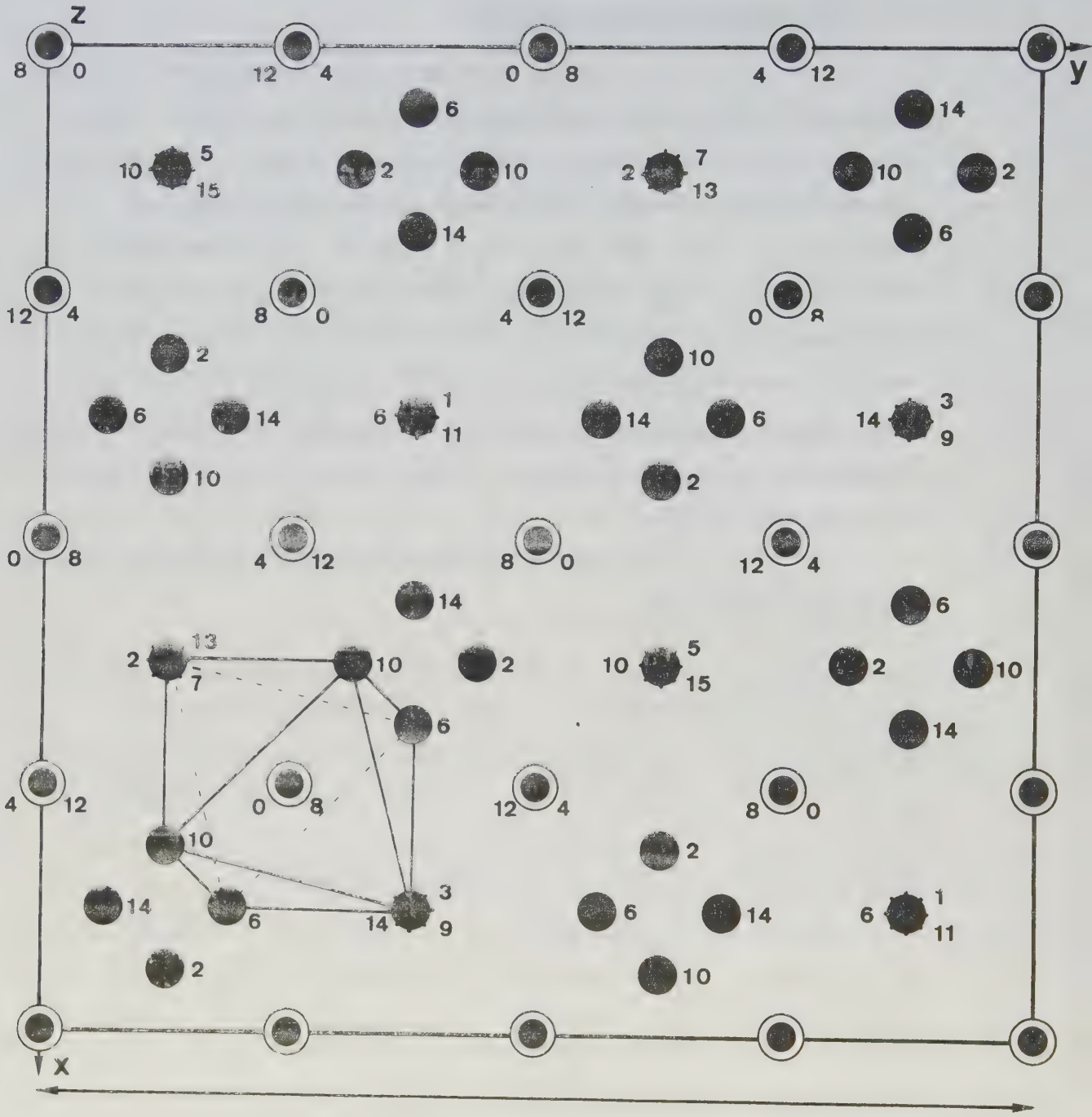
L'origine de la maille peut être choisie en quatre positions différentes :

Origine en $\bar{4}$ 3 m		Origine en $\bar{3}$ m	
sur O' (O_o)	sur □ (V_o)	sur A (A_o)	sur B (B_o)
A en 16 c	A en 16 d	A en 16 c	A en 16 d
B en 16 d	B en 16 c	B en 16 d	B en 16 c
O en 48 f	O en 48 f	O en 48 f	O en 48 f
O' en 8 a	O' en 8 b	O' en 8 a	O' en 8 b
□ en 8 b	□ en 8 a	□ en 8 b	□ en 8 a

les formules permettant de passer d'une origine à l'autre ont été précisées par A. W. SLEIGHT (7).

$$\begin{cases} x(A_o) = 3/4 - x(B_o) \\ x(V_o) = 1/2 - x(O_o) \\ x(O_o) = x(A_o) - 1/8 \\ x(V_o) = 5/8 - x(A_o) \end{cases}$$

Dans ce travail, nous avons considéré l'origine en B (B_o) et dans ces conditions, les positions des atomes associés aux translations (0, 0, 0, ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0) sont les suivantes :



Le paramètre de maille est pris égal à 16 unités.
Les chiffres donnés sur la figure représentent les cotes des atomes projetés:lorsqu'ils se projettent au même point,la cote de A est donnée à gauche et de B à droite,la cote des oxygènes O est donnée à droite et des oxygènes O' à gauche.

Figure I-1

Projection de la maille pyrochlore cubique sur un plan 001
[illegible] et [illegible]igne est choisie en B

. 16 ions A en (d) : 1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ;
1/4, 1/4, 1/2 ;

. 16 ions B en (c) : 0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0 ;

. 48 ions O en (f) : u, 1/8, 1/8 ; $\bar{u}$, 7/8, 7/8 ; 1/4 - u, 1/8, 1/8 ;
3/4 + u, 7/8, 7/8 ; 1/8, u, 1/8 ; 7/8, $\bar{u}$, 7/8 ;
/8, 1/4-u, 1/8 ; 7/8, 3/4 +u, 7/8 ;
1/8, 1/8, u ; 7/8, 7/8, $\bar{u}$; 1/8, 1/8, 1/4-u ;
7/8, 7/8, 3/4 + u

. 8 ions O' en (b) : 3/8, 3/8, 3/8 ; 5/8, 5/8, 5/8 ;

. 8 lacunes en (a) : 1/8, 1/8, 1/8 ; 7/8, 7/8, 7/8 ;

(la projection de la maille est donnée figure I-1.

Il y a quatre types d'atomes cristallographiquement différents et trois ont une position invariante, seule la position des 48 ions oxygène placés sur les sites (f) est fonction du paramètre u, qui varie entre 0,305 et 0,355 (7).

Les formules générales donnant les distances et angles caractéristiques de la structure en fonction du paramètre u ont été calculées (8):

$$d_{B-O} = a\left(u^2 - \frac{u}{2} + \frac{3}{32}\right)^{1/2} \qquad a : \text{arête de la maille.}$$

$$d_{A-O} = a\left(u^2 - u + \frac{9}{32}\right)^{1/2}$$

$$d_{A-O'} = a\,\frac{\sqrt{3}}{8}$$

$$\begin{cases} d_{O-O} = a\left(2u^2 - \frac{u}{2} + \frac{1}{32}\right)^{1/2} \\ d'_{O-O} = a\left(2u^2 - \frac{3u}{2} + \frac{11}{32}\right)^{1/2} \end{cases}$$

$$d_{O-O'} = a\left(\frac{5}{8} - u\right)$$

L'octaèdre de coordination du cation B est régulier lorsque u = 0.31250. De même les angles :

$$a = B - O - B \qquad \sin\frac{a}{2} = \frac{\sqrt{2}}{8\left(u^2 - \frac{u}{2} + \frac{3}{32}\right)^{1/2}}$$

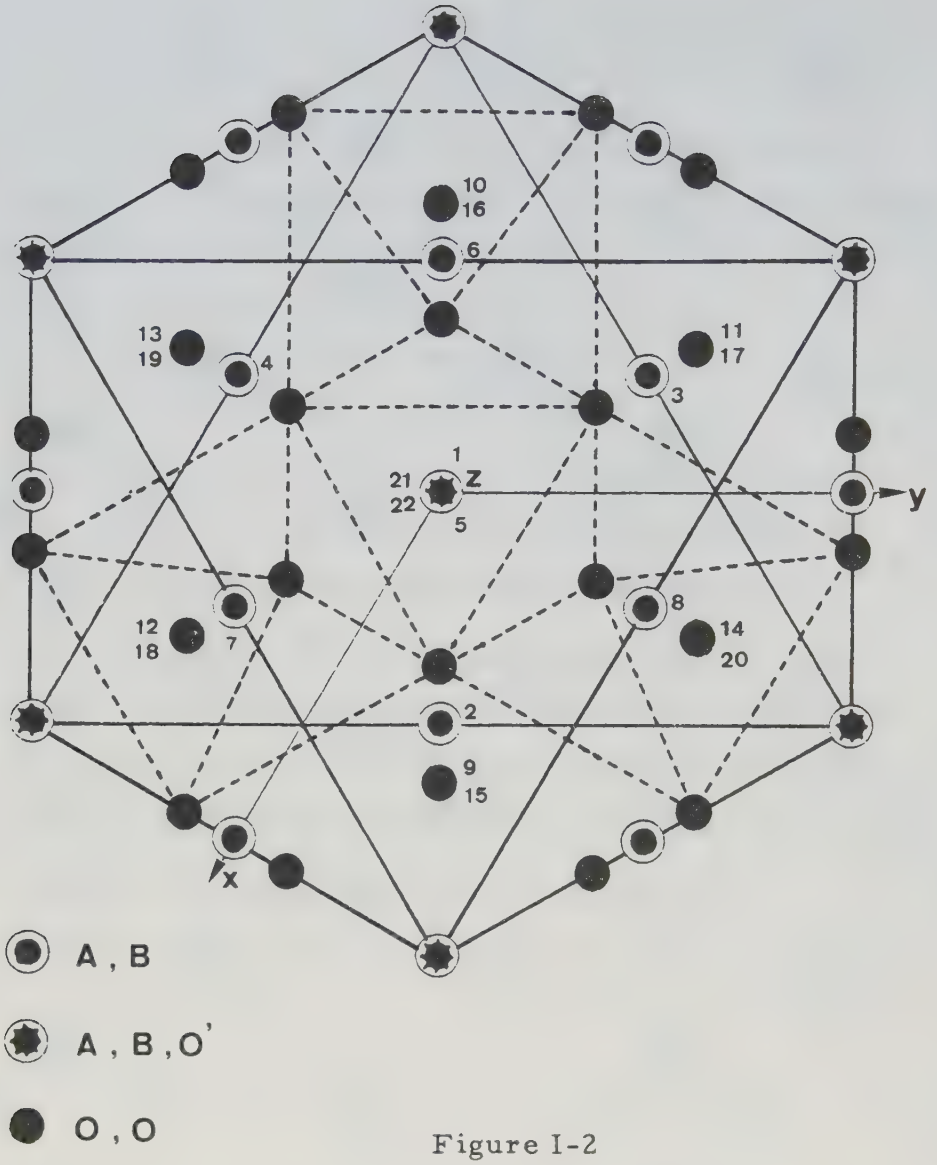


Figure I-2

	n°	X	Y	Z
B	1	0,000000	0,000000	0,000000
B	2	0,333333	0,166667	0,166667
B	3	-0,166667	0,166667	0,166667
B	4	-0,166667	-0,333333	0,166667
A	5	0,000000	0,000000	0,500000
A	6	-0,333333	-0,166667	0,333333
A	7	0,166667	-0,166667	0,333333
A	8	0,166667	0,333333	0,333333
O	9	0,416667	0,208333	0,270833
O	10	-0,416667	-0,208333	0,729167
O	11	-0,208333	0,208333	0,270833

	n°	X	Y	Z
O	12	0,208333	-0,208333	0,729167
O	13	-0,208333	-0,416667	0,270833
O	14	0,208333	0,416667	0,729167
O	15	0,416667	0,208333	0,525000
O	16	-0,416667	-0,208333	0,475000
O	17	-0,208333	0,208333	0,525000
O	18	0,208333	-0,208333	0,475000
O	19	-0,208333	-0,416667	0,525000
O	20	0,208333	0,416667	0,475000
O'	21	0,000000	0,000000	0,625000
O'	22	0,000000	0,000000	0,375000

Figure et tableau I - 2 : Projection de la maille pyrochlore rhomboédrique sur un plan orthogonal à l'axe d'ordre trois;et coordonnées des atomes,en fraction de bord de maille dans un système d'axes héxagonal; u(48f)=0,3125 .

$$
\begin{cases}
b = A - O - A & \sin\dfrac{b}{2} = \dfrac{\sqrt{2}}{8\left(u^2 - u + \frac{9}{32}\right)^{1/2}} \\
c = A - O' - A & 109°27' \quad \text{(tétraèdre)} \\
d = O' - A - O' & 180° \\
e = O - B - O & \sin\dfrac{e}{2} \quad \dfrac{\left(2u^2 - \frac{u}{2} + \frac{1}{32}\right)^{1/2}}{2\left(u^2 - \frac{u}{2} + \frac{3}{32}\right)^{1/2}} \\
e' = O - B - O & \sin\dfrac{e'}{2} = \dfrac{\left(2u^2 - \frac{3u}{2} + \frac{11}{32}\right)^{1/2}}{2\left(u^2 - \frac{u}{2} + \frac{3}{32}\right)^{1/2}}
\end{cases}
$$

Les variations des longueurs et des angles en fonction du paramètre u seront discutées dans la description de la structure.

La maille cubique ainsi décrite contient donc 88 atomes. Pour simplifier certains calculs, nous avons été amené à considérer la maille rhomboédrique primitive qui contient 22 atomes - Le groupe spatial est alors $R\bar{3}m$ (6). Nous donnons ci-après les positions atomiques et les matrices de passage. La figure I-2 représente la projection des atomes sur un plan orthogonal à l'axe d'ordre 3, la maille primitive rhomboédrique correspondant aux positions données par les tables internationales de cristallographie, délimitée par les traits plus épais, comprend les atomes notés de 1 à 22.

$$a_{rhom} = b_{rhom} = c_{rhom} = \frac{a_{cub}\sqrt{2}}{2}$$

$$a_{hex} = b_{hex} = \frac{a_{cub}\sqrt{2}}{2} \qquad c_{hex} = c_{cub}\sqrt{3}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\substack{\text{rhomb} \\ \text{obs}}} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\substack{\text{cubique} \\ \text{faces centrée}}}$$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}_{\text{hexag.}} = \begin{bmatrix} -\frac{4}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ -\frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{4}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}_{\text{cubique faces centrée}}$$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}_{\text{hexag.}} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}_{\text{rhomb. obs.}}$$

Les matrices de passage applicables aux axes a, b, c, et aux indices h, k, l sont les matrices inverses transposées.

Les coordonnées atomiques deviennent dans les différents systèmes d'axes :

Atomes	Axes cubiques Fd3m	Axes rhomboédriques $R\bar{3}m$	Axes hexagonaux $R\bar{3}m$ (6)
A	16 d	1 b + 3 e	3 b + 9 e
B	16 c	1 a + 3 d	3 a + 9 d
O'	8 b	2 c ($x_r = 3/8$)	6 c ($z_h = 3/8$)
O	48 f ($x_c = u$)	6 h $x_r = u$, $z_r = 1/4 - u$ 6 h' $x'_r = 1/4 - u$, $z'_r = u$	18 h $p = 1/3\,(2u - 1/4)$, $q = 1/3\,(u + 1/4)$ 18 h' $p' = p$, $q' = 1/3\,(-1/2 + u)$

Donc, si l'on élimine les atomes se déduisant par les translations rhomboédriques, les coordonnées des 22 atomes de la maille primitive rhomboédrique, exprimées dans un système d'axes hexagonal sont :

A (3b + 9e) 0, 0, 1/2 ; 1/6, 1/3, 1/3 ; 2/3, 5/6, 1/3 ; 1/6, 5/6, 1/3 ;

B (3a + 9d) 0, 0, 0 ; 1/3, 1/6, 1/6 ; 5/6, 2/3, 1/6 ; 5/6, 1/6, 1/6 ;

O' (6c) 0, 0, 3/8 ; 0, 0, 5/8 ;

O (18 h + 18 h') :

(-p + 1/3), (p + 2/3), (-q + 2/3) ; (-p + 1/3), (p + 2/3), (-q' + 2/3)
(-p + 1/3), (-2p + 2/3), (-q + 2/3) ; (-p + 1/3), (-2p + 2/3), (-q' + 2/3)
(2p + 1/3), (p + 2/3), (-q + 2/3) ; (2p + 1/3), (p + 2/3), (-q' + 2/3)

(p + 2/3), (-p + 1/3), (q + 1/3) ; (p + 2/3), (-p + 1/3), (q' + 1/3)
(p + 2/3), (2p + 1/3), (q + 1/3) ; (p + 2/3), (2p + 1/3), (q' + 1/3)
(-2p + 2/3), (-p + 1/3), (q + 1/3) ; (-2p + 2/3), (-p + 1/3), (q' + 1/3)

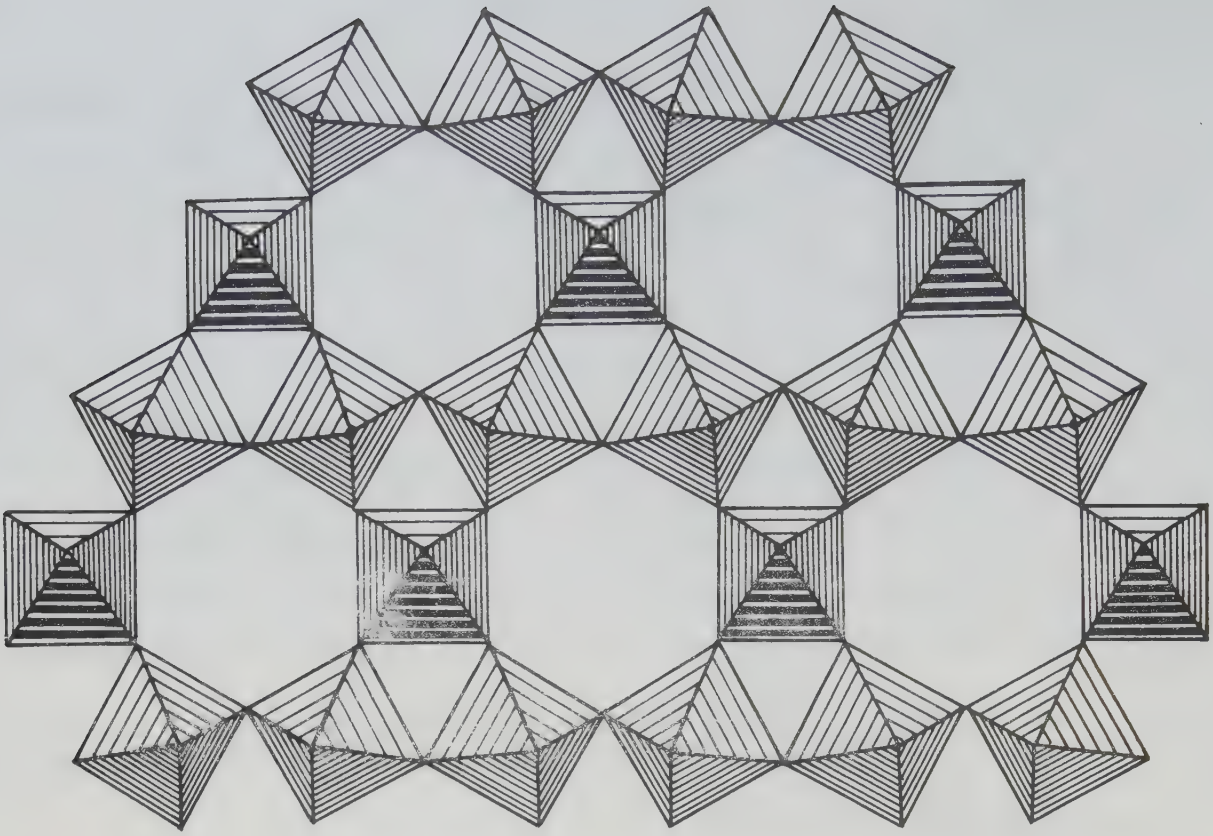
Ces coordonnées calculées exactement pour quelques composés sont données en annexe.

I-2 - Description de la structure

La structure pyrochlore (figures I-3, I-4) est constituée par des octaèdres BO_6 reliés par les sommets, qui s'agencent en quatre couronnes accolées, au milieu desquelles s'insèrent quatre cations A qui forment des tétraèdres accueillant en leur centre le septième oxygène O'.

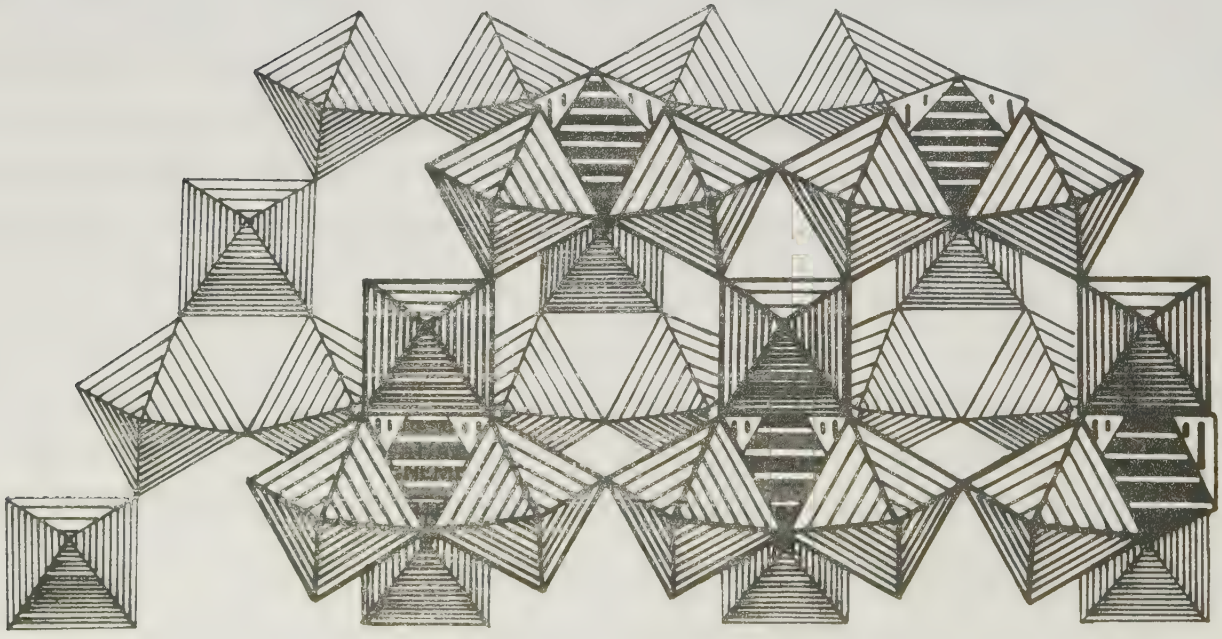
Cette description à partir d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets, explicitée par JONA, SHIRANE et PEPINSKY (9) fait comprendre pourquoi les ions A et O' ne sont pas indispensables à la stabilité du réseau des octaèdres, et rappelle les enchainements d'octaèdres rencontrés dans les bronzes hexagonaux et dans les pérovskites. COLLONGUES (10) décrit le pyrochlore comme une fluorine déficitaire, la maille pyrochlore étant double de la maille fluorine mais un anion sur huit est absent et la moitié des atomes A est remplacée par des atomes B. Les anions sont placés dans les sites tétraédriques formés par l'arrangement des cations.

D'autres auteurs ont décrit cette structure :
SLEIGHT (7), DARRIET et al (11). Citons PANNETIER et LUCAS (12) qui proposent une description en associations de tétraèdres : un sous-réseau A_2O', les anions O' se trouvant au centre de tétraèdres A_4,



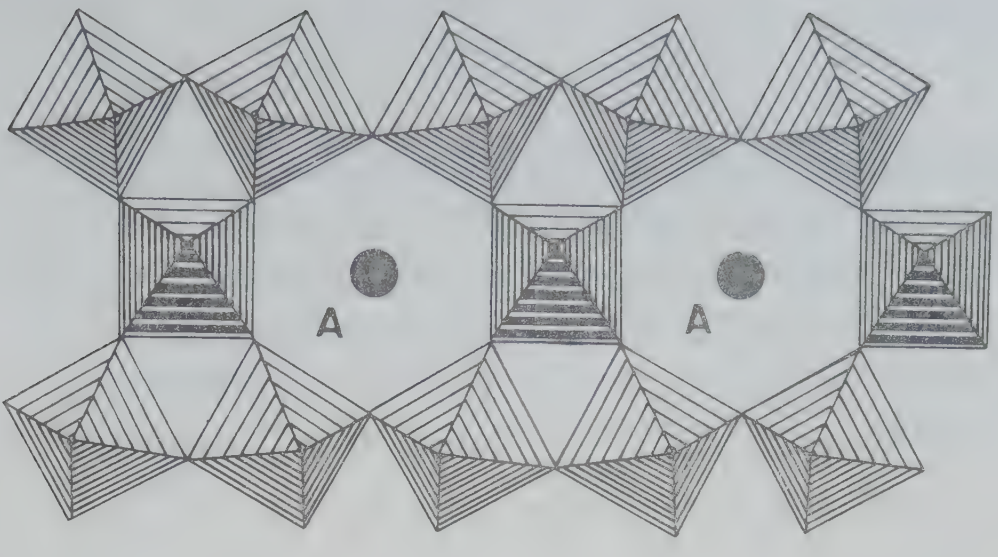
Enchaînement des octaèdres (BO_6) dans la structure pyrochlore

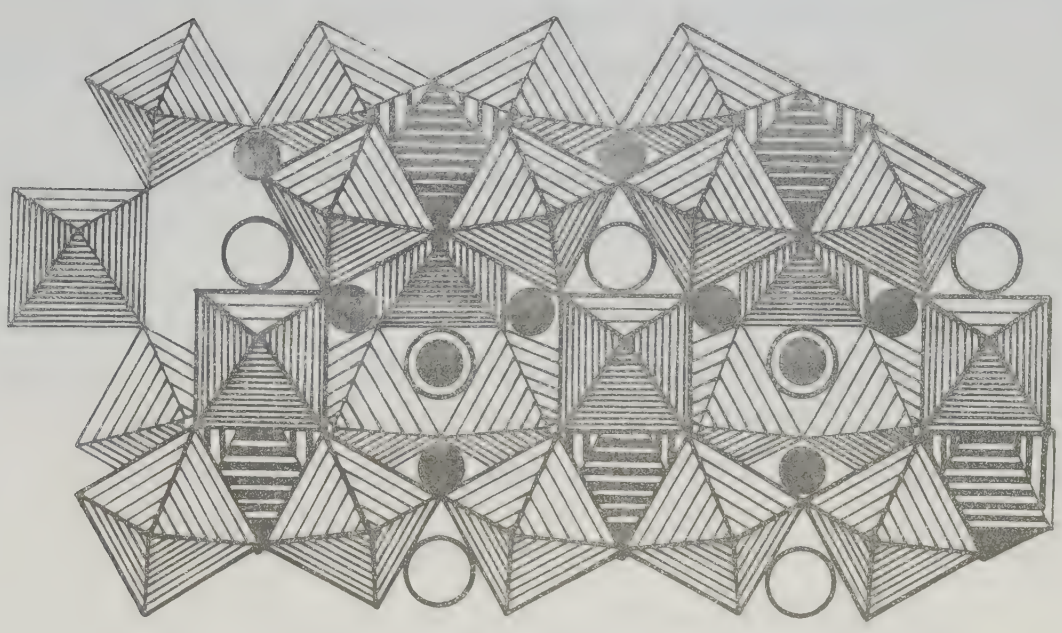
Figure I-3'



Association de deux couches BO_4 et octaèdres assurant la liaison dans la structure pyrochlore.

Figure I-3



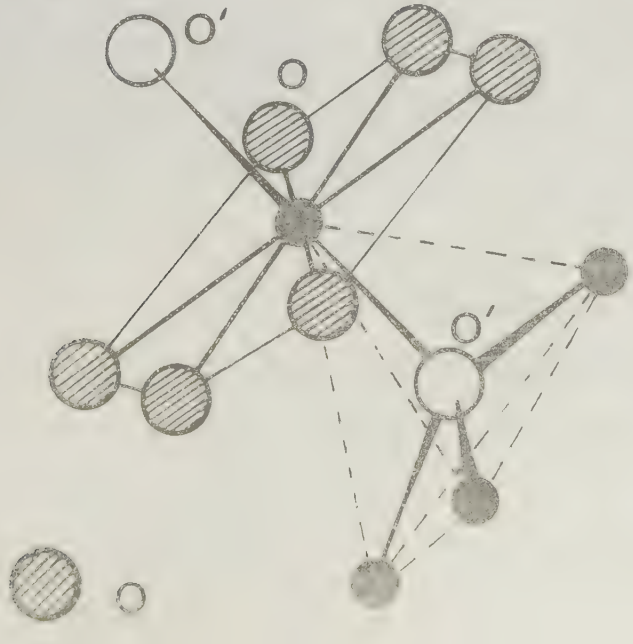


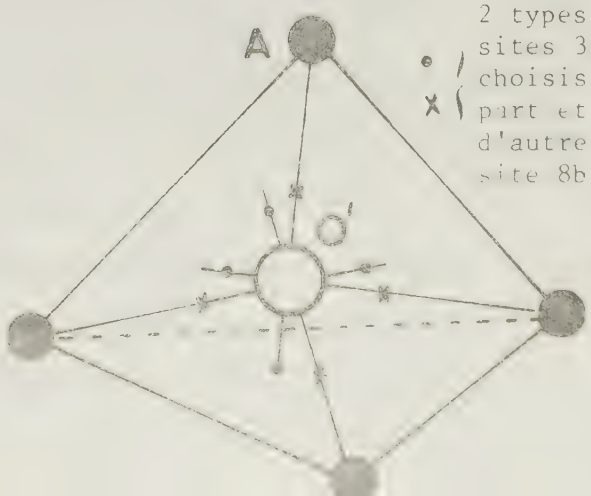
O', 7ème oxygène

A

vi. nnem nt des cations A et
iu -ème oxygène dans la struc-
ture pyrochlore.

Figure I-4





2 types de sites 32e choisis de part et d'autre du site 8b .

qui s'enchainent par mise en commun des sommets,et un sous-réseau imbriqué B_2O_6 dont le motif élémentaire est un tétraèdre B_4, les anions étant situés sur une droite joignant le centre du tétraèdre au milieu d'une arête. Suivant la valeur du paramètre u, l'anion se déplace sur cette droite. Ces tétraèdres B_4 forment un enchainement tridimensionnel analogue à celui observé dans la β-cristobalite.

- Le cation B commun à deux tétraèdres B_4 se trouve au centre d'un octaèdre O_6 plus ou moins déformé suivant la valeur du paramètre u :

. u = 0.3125 : l'octaèdre est régulier,

. u < 0.3125 : l'octaèdre est dilaté suivant un axe ternaire (cas de $Cd_2Nb_2O_7$ (9)).

u > 0.3125 : l'octaèdre est compressé suivant un axe ternaire (cas de $Ln_2Ti_2O_7$ (13)).

- Le cation A a une coordinence 6 + 2 - Une base hexagonale gauche est formée par six anions O et les sommets de la bipyramide sont les deux anions O' (figures I-4)

I-3 - Les diverses familles de composés pyrochlores

Dans la structure pyrochlore,les cations B doivent être relativement petits et prendre facilement la coordinence 6, les cations A de coordinence 8 doivent être nettement plus volumineux. On rencontre des composés pyrochlores de type $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ ou $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Il est possible d'effectuer de nombreuses substitutions anioniques ou cationiques. Le septième anion n'étant pas indispensable à la stabilité de l'ensemble, on rencontre des pyrochlores déficitaires $A_2B_2X_6$ ou $A'B_2X_6$. Une des propriétés importante de ces phases réside dans la possibilité de non stoechiométrie.

I-3-a - Les composés $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$

D'après BRISSE (14) ces pyrochlores ne peuvent exister que si $113,5 \leq \frac{rA}{rB} \leq 160$ avec $82 \leq r_A{}^{3+} \leq 114$ pm (rayon ionique d'après Ahren) et $60 \leq r_B{}^{4+} \leq 87$ pm (rayon ionique d'après Goldschmidt) mais il existe de nombreuses exeptions à ces règles.

Lorsque A^{3+} est un lanthanide le rapport $R = \frac{r_{M^{3+}}}{r_{M^{4+}}}$ doit être supérieur à 1,2 (15). Ainsi dans les zirconates $Ln_2Zr_2O_7$ les premiers composés sont de structure pyrochlore et la structure devient de type fluorine (15) avec des changements de phase à des températures de plus en plus basses lorsque le rayon de Ln^{3+} décroît. De même pour les plombates de terre rares $Ln_2Pb_2^{4+}O_7$ (16) la structure est de type pyrochlore jusqu'à Gd^{3+}, et de type fluorine désordonnée si le cation A^{3+} est plus petit.

Dans ce type de composés $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ les ions A^{3+} les plus couramment rencontrés sont : Ln^{3+} (lanthanides), Y^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Tl^{3+}. Les ions B^{4+} peuvent être : Ti^{4+}, Ru^{4+}, Ir^{4+}, Pb^{4+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}, Pd^{4+}, Ge^{4+}, Pt^{4+}, Tc^{4+}. McCauley (17) a donné des listes de nombreux composés et la grandeur du paramètre de maille.

De très nombreuses substitutions cationiques et anioniques sont possibles. Par exemple on a réussi à substituer des ions A^{3+} par des ions Zr^{4+}, Ti^{4+} et vice versa dans $A_2Zr_2O_7$ et $A_2Ti_2O_7$ (18).

I-3-b - Les pyrochlores $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$

Les formules $A_2B_2X_7$ ou $A_2BB'X_7$ correspondent à trois types structuraux :

- le type wébérite (Na_2MgAlF_7) de symétrie orthorhombique (19,20). Tous les sommets des octaèdres BX_6 et quatre sommets des octaèdres $B'X_6$ sont mis en commun de manière à constituer un réseau ($BB'X_7$).

- le type $Ca_2Nb_2O_7$ (21,22) constitué d'octaèdres BX_6 partageant tous les sommets pour la moitié d'entre eux et quatre sommets pour les autres et formant des feuillets $(B_2X_7)_n$ distordus.

- le type pyrochlore pour lequel les ions A^{2+} sont les plus souvent :

Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+} et les ions B^{5+} : Nb^{5+}, Ta^{5+} et Sb^{5+}. Mais certains de ces composés ne sont pas cubiques comme c'est le cas par exemple de $Pb_2Nb_2O_7$ (23), $Pb_2Ta_2O_7$ qui sont rhomboédriques et dont nous discuterons les spectres vibrationnels ultérieurement.

I-3-c Les pyrochlores déficitaires en anions $A_2B_2O_6$.

SLEIGHT (24) puis FOURQUET et coll (25). ont parlé de "la compétition entre les structures ABO_3 pyrochlore et pérovskite. Il semble que les pyrochlores ne puissent exister que lorsque :

. Soit les métaux A et B étant tous deux peu électropositifs, les liaisons sont relativement covalentes : c'est le cas de $AgSbO_3$(24).

. Soit l'ion A possède un doublet non liant permettant une hybridation sp et l'extension de ces orbitales vers les sites 8b voisins : c'est le cas pour $PbRuO_3$ (26), $PbSnO_3$ (27), $TlNbO_3$", $TlTaO_3$.

La première condition s'explique aisément : en effet, dans la structure pérovskite, l'oxygène est coordiné à six cations (A ou B) tandis que dans la structure pyrochlore, l'oxygène est coordiné tétraédriquement. Puisque l'oxygène ne peut former que quatre liaisons covalentes fortes, la structure pyrochlore sera favorisée par rapport à la structure pérovskite lorsque la liaison sera très covalente. La deuxième condition développée par LONGO (26) et al montre pourquoi le plomb, le thallium et le bismuth favorisent l'obtention de pyrochlores déficitaires.

L'étude de la structure, sur monocristal, de $TlTaO_3$ (28) montre que les ions Tl^+ se distribuent sur les sites 16 d et des sites 32 e voisins (positions x, x, x avec x = 0,526).

I-3-d Pyrochlores déficitaires en cations : AB_2O_5F ou $ABB'O_6(F_6)$

Cette formule correspond à des ions A volumineux

qui occuperaient les sites 8 b correspondant au septième oxygène des pyrochlores type (29, 30). En fait certains travaux sur monocristaux comme ceux de FOURQUET sur $TlNb_2O_5F$ (31) montrent que les ions Tl^+ se répartissent dans deux positions 32 e différentes (x, x, x avec avec x = 0,413 et 0,340).

Les mêmes problèmes de localisation des cations dans les sites 8b se retrouvent dans les séries de composés fluorés de formule $ABB'F_6$ avec A = Rb, Cs, Tl, NH_4 et B ou B' = Al, Zn, Co, Fe, Cr, Mn, Ni, Mg, Ga, V (35) et les composés oxygénés $ABB'O_6$ avec A = K, Rb, Tl, Cs et B ou B' = Nb, Ta, Te, W(11).

Ce bref panorama des différentes familles de composés pyrochlores est loin d'être exhaustif. En effet, par des mélanges et des techniques appropriées (par voie sèche ou humide, sous haute pression et flux gazeux, par échange ionique etc) on peut obtenir de nombreux pyrochlores nouveaux,souvent non stoechiométriques, présentant des mélanges cationiques ou anioniques. Citons par exemple les travaux de RAVEAU et al (32, 33, 34).

Conclusion

Etant donné la complexité et la quantité de composés apparentés à la structure pyrochlore, il nous a semblé indispensable, avant d'aborder la spectroscopie vibrationnelle, de présenter rapidement les données de la littérature d'un point de vue cristallographique. En effet dans les chapitres suivants, certains résultats concernant les champs de force dans ces cristaux, nous amèneront à discuter des différentes liaisons chimiques en fonction de leur environnement cristallographique.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

Attribution des fréquences

- Synthèse et diffractomètrie des rayons X
- Spectroscopies infra-rouge et Raman
- Dénombrement théorique des mouvements
- Spectres de diffusion Raman polarisés à 100 K pour un monocristal $Y_2Ti_2O_7$
- Comparaison de certains spectres d'absorption infra-rouge et attribution des fréquences.

Introduction

Nous présentons ci-après le travail technique et expérimental :

- les méthodes de préparation qui nous ont permis de synthétiser les différents produits.

- les divers appareils avec lesquels nous avons obtenu les spectres de diffraction des rayons X, d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman.

L'étude des spectres obtenus est introduite par le calcul du dénombrement théorique des mouvements pour les composés du type $A_2B_2O_7$, $A_2B_2O_6$, $A\,B_2O_5\,F$ et dans le cas où les spectres ne visualisent que les mouvements de la charpente B_2O_6.

Le problème important de l'attribution des raies est posé dans la deuxième partie de ce chapitre. Cette attribution est basée sur trois études comparatives :

1) La comparaison des spectres de diffusion Raman polarisés d'un monocristal de titanate d'yttrium, fabriqué par D. MICHEL (Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide : "matériaux de haute température et désordres structuraux").

2) La comparaison entre les spectres d'absorption infra-rouge des composés $A_2B_2O_7$ et $A_2B_2O_6$ (B = Nb, Ta, Sb) contenant le même cation B.

3) La comparaison entre les spectres d'absorption infra-rouge des composés $Cd_2Ta_2O_7$, $Cd_2Nb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$ contenant le même cation A.

II-1 - Préparation des échantillons

Nous avons préparé un certain nombre de produits afin d'obtenir les spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman. Nous avons opéré par synthèse sèche à partir des oxydes ou des carbonates de pureté vérifiée à 99,9 % (ou R.P. ou anhydre pur) Touzart et Matignon, Prolabo ou Merck.

Les mélanges ont été finement broyés pendant une heure à l'aide d'un microbroyeur DANGOUMEAU à jarre de nylon et à billes de corindon. Puis, après un pastillage sous une pression de 200 kg/cm^2, les traitements thermiques, présentés dans le tableau II-1 ont été effectués à l'air, les pastilles étant placées dans des creusets de platine ou d'alumine (pour Sb), eux mêmes enfermés dans des cages d'alumine. Nous avons utilisé un four à moufle CIF SM 5 pouvant atteindre 1600°C.

Composés	Nos préparations	Références
$Ln_2Sn_2O_7$	1480° 4h, 1500° 2h, 1550° 1h	3,4,5,6
$Ln_2Ti_2O_7$	1400° 4h, 1500° 1h	3,7,8
$Cd_2Nb_2O_7$	1150° 6h, 12h.	9,10,11,12
$Cd_2Ta_2O_7$	1200° 6h, 12 h.	11,12
$Cd_2Sb_2O_7$	650° 48 h à 1 semaine	12,13,14,15
$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$	1200° 6h, 24h.	16,17
$Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$	1200° 6h, 24h.	18.
$A_x(Ta_yNb_{6-y})O_{6-7}Y_\alpha$	1000 à 1200° entre 1 et 24h.	19,20,21

Tableau II-1 : traitements thermiques des différentes préparations

Nous ne donnons ici que les traitements thermiques ayant abouti au composé cherché, pur à 1 % près, et dont les spectres infra-rouge et Raman se trouvaient parmi les meilleurs. Pour ne pas alourdir le texte nous passons sous silence les préparations ayant donné des mélanges ou des composés, sans doute moins bien cristallisés, dont les spectres d'absorption infra-rouge et diffusion Raman étaient de qualité médiocre.

La préparation du monocristal de $Y_2Ti_2O_7$ avec lequel nous avons obtenu des spectres de diffusion Raman polarisés a été effectuée par D. MICHEL (Laboratoire de Chimie Appliquée de l'état solide) par la méthode "Verneuil " (22). On a utilisé un mélange d'oxydes TiO_2 et Y_2O_3 99,9 % et une vitesse d'élaboration du cristal de 1 cm/heure.

II -2 Analyse radio-cristallographique des échantillons

L'enregistrement des diagrammes de poudre, avec un montage par transmission, a été effectué à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel C G R Theta 60 à anticathode de cuivre. L'étalonnage a été réalisé à chaque fois par enregistrement de la raie 111 de l'aluminium (θ = 19°26) dans les mêmes conditions que le diagramme.

La méthode des poudres nous a permis de suivre le stade d'avancement des réactions après les différents traitements thermiques et la pureté des phases désirées. Dans certains cas nous avons revérifié la valeur des paramètres et dans tous les cas, nos diagrammes de poudre étaient en bon accord avec ceux de la littérature.

II - 3 - Spectroscopie de diffusion Raman

La plupart des spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Raman laser CODERG PH O à double monochromateur muni d'une source laser à krypton-argon ionisé SPECTRA PHYSICS 164. Les spectres ont été enregistrés à deux longueurs d'onde : 647,1 et 488 nm. Nous avons pris en considération

le meilleur des deux spectres, en général pour nos composés celui réalisé avec la longueur d'onde rouge.

Les échantillons microcristallins ont été placés dans des tubes capillaires et les spectres ont été réalisés en présence de filtres interférentiels à la température ambiante.

Pour l'étude de polarisation sur le monocristal de $Y_2Ti_2O_7$, nous avons utilisé une lame demi-onde, placée à l'entrée du banc optique, permettant d'obtenir deux directions de polarisation du faisceau laser perpendiculairesl'une à l'autre. Sur le faisceau de lumière diffusée, avant l'entrée du premier monochromateur, un jeu de deux films polaroid commutables et dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux, joue le rôle d'analyseur. Une lame quart d'onde placée après le polaroid rend la lumière circulaire afin de neutraliser l'effet polarisant du réseau. Dans ce montage, la lumière diffusée est observée perpendiculairement à la lumière incidente. Ces spectres de diffusion Raman polarisés ont été enregistrés à la température de l'azote liquide. Le cristal a été placé dans une cellule à froid, la température y étant abaissée par l'action de charbons actifs plongeant dans l'azote liquide.

Certains spectres, mal résolus ont été réenregistrés sur un spectromètre T 800 CODERG dans le laboratoire de M DRIFFORD au CEN SACLAY, et au laboratoire de Chimie Physique à Villetaneuse.

M. DA SILVA de la Société DILOR a bien voulu essayer d'obtenir les spectres Raman de quelques composés problématiques, soit parcequ'ils étaient de couleur foncée ($Tl_2Nb_2O_6$ et $Tl_2Ta_2O_6$ presque noirs), soit parcequ'ils se décomposaient et changeaient de structure (cas des composés $Tl_2B_2O_6$ et $Cd_2Sb_2O_7$), soit parceque la fluorescence gênait l'obtention du spectre (cas des niobates). Ces essais furent faits sur un spectromètre RCI BRUCKER à triple monochromateur muni d'un dispositif d'accumulation de données. Nous n'avons toutefois jamais pu obtenir les spectres Raman de $Cd_2Sb_2O_7$, $Tl_2Nb_2O_6$ et $Tl_2Ta_2O_6$.

II - 4 - Spectroscopie d'absorption infra-rouge:

- Dans le domaine 4000 - 180 cm^{-1} nous avons utilisé un spectromètre PERKIN-ELMER 580, les échantillons étant pastillés dans l'iodure de césium. Pour chaque composé, nous avons enregistré plusieurs spectres en faisant varier la concentration de la poudre dans le diluant.

- Dans le domaine 50 - 200 cm^{-1} les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide de plusieurs appareils:

  . soit un interféromètre à transformation de Fourier POLYTEC FIR 30, au laboratoire de spectroscopie infra-rouge et Raman à Thiais. Les produits ont été examinés à l'état solide sous forme de suspension dans le nujol, entre deux faces de TPX à la température ambiante.

  . soit un interféromètre à transformation de Fourier NPL, au laboratoire de physique des liquides et d'électrochimie à l'université P.etM.Curie.Les spectres ont été enregistrés à la température ambiante, les échantillons étant piégés dans des films de polyéthylène.

  . soit des spectromètres PERKIN-ELMER 180, au laboratoire de spectroscopie infra-rouge et Raman à Thiais, et au laboratoire de chimie physique au CEN à Saclay.Les échantillons était dispersés dans des films de polyéthylène.

Oh	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma h$	$6\sigma d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
F_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
F_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1
$\pm 1 + 2\cos\varphi_R$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
μ_R	3	0	-6	6	-3	-3	-6	0	3	6
site D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$			i		$2S_6$		$3\sigma d$
4A	4	1	2			4		1		2
site D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$			i		$2S_6$		$3\sigma d$
4B	4	1	2			4		1		2
site C_{2v}	E				C_2					$2\sigma'v$
12O	12				4					4
site T_d	E	$8C_3$			$3C_2$		$6S_4$			$6\sigma d$
2O' ou A	2	2			2		2			2
ω_R $A_2B_2O_7$	22	4	4	0	6	8	2	2	0	10
ω_R $A_2B_2O_6$	20	2	4	0	4	8	0	2	0	8
ω_R AB_2O_5F	18	3	2	0	6	4	2	1	0	8

Calcul du dénombrement des mouvements par la méthode de BHAGAVANTAM (1) .

TABLEAU II-2

II - 5 - Dénombrement théorique des mouvements par la théorie des groupes.

II - 5 - a - Composés de formule $A_2B_2O_7$

La maille d'un composé pyrochlore de formule $A_2B_2O_7$ contient 88 atomes, mais étant cubique à faces centrées, on peut établir le dénombrement des mouvements à partir de la maille primitive de Bravais quatre fois plus petite. Nous obtenons ainsi 22 x 3 = 66 mouvements. La méthode de Bhagavantam ((1), tableau II-2) conduit à la représentation dans le groupe Oh :

Γ_{vib} $A_2B_2O_7$ = A1g + Eg + 2 F1g + 4 F2g + 3 A2u + 3 Eu + 8 F1u + 4 F2u (T)

Γ_{opt} $A_2B_2O_7$ = A1g (R) + Eg (R) + 2 F1g (inact) + 4 F2g (R) + 3 A2u (inact) + 3 Eu (inact) + 7 F1u (i. r) + 4 F2u (inact)

R : actives en Raman

i. r : actives en infra-rouge

inact : inactives, T : translations.

Nous attendons donc six raies Raman : quatre raies F2g, une raie A1g, une raie Eg ; et sept bandes d'absorption infra-rouge, toutes de mode F1u.

II - 5 - b - Composés de formule $A_2B_2O_6$

Pour ce type de composés, les positions "8 b" ne sont pas occupées et la maille réduite ne contient que 20 atomes. Le dénombrement selon la méthode de Bhagavantam (tableau II-2) conduit alors à la représentation :

Γ_{opt} $A_2B_2O_6$ = A1g (R) + Eg (R) + 2 F1g (inact) + 3 F2g (R) + 3 A2u (inact) + 3 Eu (inact) + 6 F1u (i. r) + 4 F2u (inact)

Dans ce cas une raie Raman de mode F2g et une raie

d'absorption infra-rouge sont supprimées. Nous obtiendrons donc cinq raies Raman et six bandes infra-rouge.

II - 5 - c - Composés de formule AB_2O_5F

Dans les composés de formule AB_2O_5F les sites 16 d (D3d) sont inoccupés et les cations A se trouvent en position 8 b (Td). Le dénombrement devient :

$$\Gamma_{opt} = A1g + Eg + 2\,F1g + 4\,F2g + 2\,A2u + 2\,Eu + 5\,F1u + 3\,F2u$$

AB_2O_5F (F) (R) (inact) (R) (inact) (inact) (i. r) (inact)

Nous attendons donc six raies Raman et cinq bandes infra-rouge.

En fait les cations A situés dans des lacunes spacieuses se déplacent facilement dans les sites 32 e proches des sites 8b (2) ; dans ces conditions les raies dues aux vibrations des cations A se trouveront à des fréquences très basses alors que les raies situées en haute fréquences dues aux vibrations du squelette d'octaèdres BO_5F seront dédoublées en une fréquence correspondant aux mouvements des liaisons B-O et une de fréquence plus élevée correspondant aux mouvements des liaisons B-F.

Il est donc intéressant d'isoler le nombre de raies dues aux mouvements du squelette formé par les octaèdres BO_6. Le dénombrement devient :

$$\Gamma_{opt} = A1g + Eg + 2\,F1g + 3\,F2g + 2\,A2u + 2Eu + 4\,F1u + 3\,F2u$$

B_2O_6 (R) (R) (inact) (R) (inact) (inact) (i. r) (inact)

donc cinq raies Raman et quatre bandes infra-rouge.

En conclusion le spectre Raman d'un composé pyrochlore comprendra six raies dont cinq (une A1g, une Eg et trois F2g) sont dues aux mouvements des octaèdres BO_6 et une raie due aux élongations de la liaison A-O'.

Le spectre infra-rouge sera constitué de sept bandes de mode F1u, dont quatre seulement sont dues aux élongations et déformations des octaèdres BO_6, une correspondra aux élongations de la liaison AO' et deux aux mouvements des cations A placés dans les sites 16 d (D3d).

II - 6 - Analyse des spectres - Attribution des fréquences

La majorité des spectres d'absorption infra-rouge obtenus (tableau II-3 et II-4) présentent les sept raies attendues - Tous les spectres enregistrés seront donnés dans les chapitres suivants lors de l'étude des composés correspondants. Toutes les raies étant de mode F1u, l'attribution et le raffinement des fréquences théoriques sont ramenés à un problème simple. La seule incertitude qu'il faut lever, est de repérer la bande infra-rouge due aux mouvements des liaisons A-O' (D', b'). Cela nous a été possible par la comparaison des spectres infra-rouge de composés $A_2B_2O_7$ et de composés comparables $A_2B_2O_6$ déficitaires en oxygène.

L'aspect des spectres de diffusion Raman est beaucoup plus variable, les intensités relatives des raies variant beaucoup avec le cation B qui se trouve au centre des octaèdres. L'attribution des raies A1g, Eg et quatre F2g a été effectué à partir des spectres polarisés de diffusion Raman d'un monocristal $Y_2Ti_2O_7$.

Pour l'attribution des fréquences, nous nous sommes donc appuyés d'une part sur la polarisation Raman sur un monocristal, et d'autre part sur la comparaison des spectres infra-rouge de composés $A_2B_2O_7$ et $A_2B_2O_6$.

II-6 -a - Etude des spectres de diffusion Raman polarisés à 100 K d'un monocristal de $Y_2Ti_2O_7$

Un monocristal de titanate d'Yttrium d'environ 2 x 1,5 mm a été aimablement préparé, taillé et poli à la pâte de diamant par

	$Sm_2Ti_2O_7$	$Gd_2Ti_2O_7$	$Y_2Ti_2O_7$	$Yb_2Ti_2O_7$	$La_2Zr_2O_7$	$Nd_2Zr_2O_7$	$La_2Hf_2O_7$	$Nd_2Hf_2O_7$	$La_2Sn_2O_7$	$Sm_2Sn_2O_7$	$Gd_2Sn_2O_7$	$Y_2Sn_2O_7$	$Yb_2Sn_2O_7$	$Lu_2Sn_2O_7$
INFRA-ROUGE (cm^{-1})	640	640			610	610	620		635					
	550	550	568	570	518	527	532	550	580	617	630	640	650	652
	440	444	462	450	412	421	415	412	465	430	435	454	450	458
	400	400	410	400	352	372	336	358	370	385	390	396	380	390
	240	240	248	235	244	226	226	222	322	320	320	350	310	310
	285	285	285	270	208	187	184	176	212	215	215	227	215	215
	140	140	176	136	140	132	124	134	144	142	140	176	128	126
	78	80	105	75	101	70	84	68	107	105	105	125	102	100
RAMAN (cm^{-1})	700	705	717	720	743	733	762	759	-	-	-	-	-	-
	580	580	586	590	590	590	575	585	600	608	610	610	618	620
	-	-	-	-	523	532	523	523	530	530	530	-	-	-
	515	515	527	525	498	523	498	503	495	500	502	505	508	510
	-	-	333	-	395	395	395	395	406	410	415	418	417	418
	317	317	318	320	298	305	295	306	340	344	346	355	360	360
	225	227	225	220	-	-	-	-	304	308	310	315	312	312
	215	215	218	205										
	110	110	114											

TABLEAU II-3- Fréquences observées en absorption infra-rouge et diffusion Raman pour les titanates, zirconates, hafnates et stannates.

$Cd_2Ta_2O_7$	$Cd_2Nb_2O_7$	$Cd_2Sb_2O_7$	Ag_2Sb_2O	$Tl_2Ta_2O_6$	$Tl_2Nb_2O_6$	$Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$	$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$
640	640	-	-	-	-	660	660
580	580	760	720	530	550	550	525
410	430	465	440	350	390	360	390
350	375	360	334	330	360	320	360
270	280	290	-	-	-	-	-
170	215	230	230	175	218	175	210
103	107	117	103	-	-	78	76
70	74	78	-	-	-	50	45
720	650		-			720	725
575	580		638			580	570
524	510		505			518	500
-	-		480			510	-
333	335		-			330	330
298	285		312			302	286
245	-		-			242	220
180	153		-			215	
142	95		-			118	120
						62	58

TABLEAU II-4- Fréquences observées en absorption infra-rouge et diffusion Raman pour les niobates, tantalates et antimoniates.

	VV	VH	HV	HH
Ag	a^2	0	0	0
Eg	b^2	0	$3b^2$	0
Fg	d^2	d^2	0	d^2

Tableau II-5

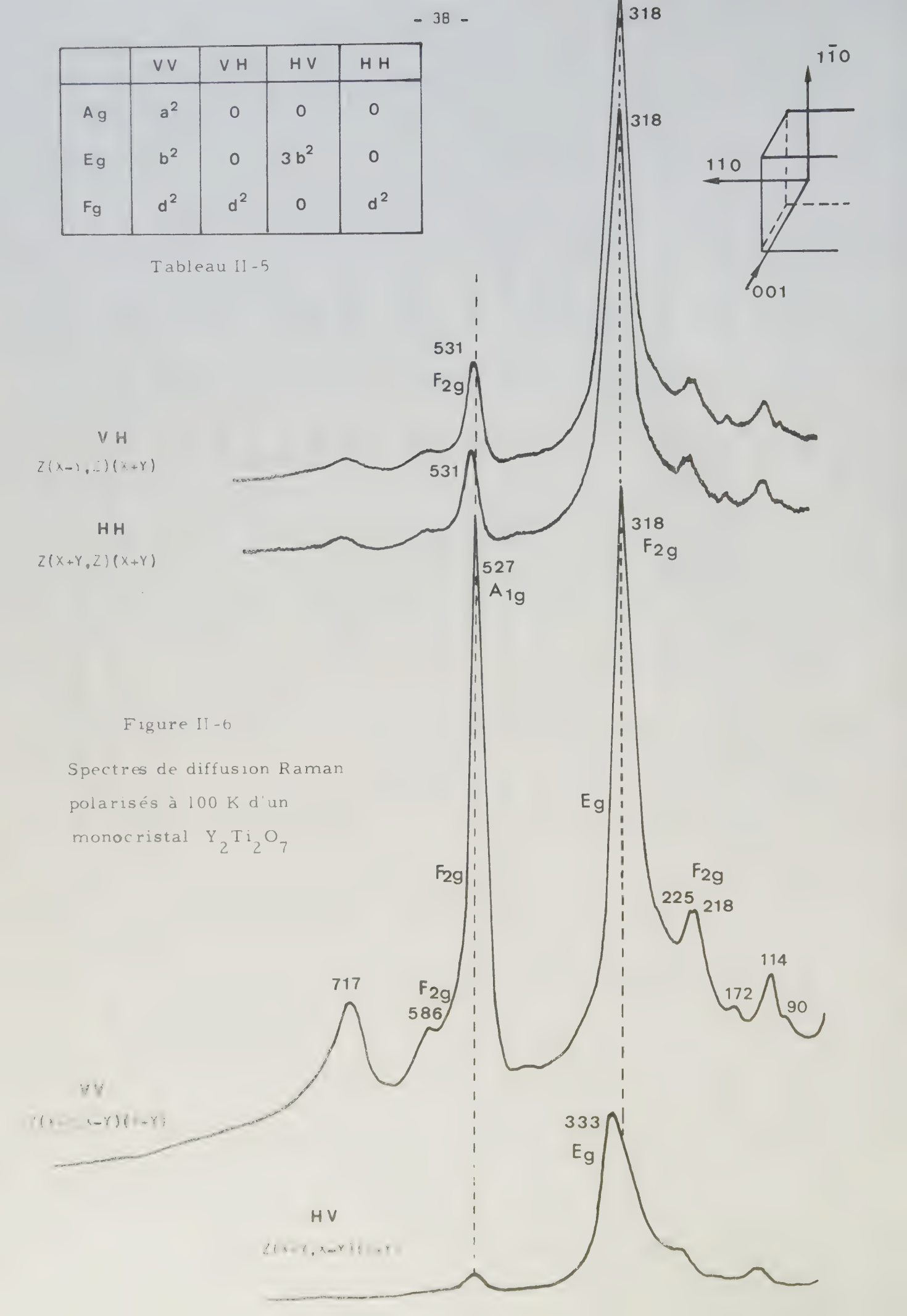


Figure II-6

Spectres de diffusion Raman polarisés à 100 K d'un monocristal $Y_2Ti_2O_7$

D. MICHEL (Laboratoire de Chimie Appliquée de l'état solide : "matériaux de haute température et désordres structuraux" Vitry.) Les directions de taille correspondaient aux plans 110 et $1\bar{1}0$. Les calculs de polarisation (tableau II-5), en considérant la lumière incidente suivant la direction 001, montrent que l'on obtient le spectre complet dans la polarisation V.V, les raies F2g avec les polarisations V.H et H.H, et la raie Eg seule, dans le spectre polarisé H.V.

Ces spectres polarisés (figure II-6 dans laquelle on utilise la notation de PORTO (23)) enregistrés à 100 K environ, ont permis une bonne attribution : la raie A1g (527 cm^{-1}) voit son intensité diminuer de 97 % dans la polarisation H.V. La raie Eg (333 cm^{-1}) qui se situe dans le pied de la raie F2g très intense située à 318 cm^{-1} se voit très nettement dans la polarisation H.V alors qu'elle n'est pas visible sur le spectre non polarisé. Les polarisations V.H et H.H donnent des spectres identiques avec quatre raies F2g : à 218-225 cm^{-1}, à 318 cm^{-1} à 586 cm^{-1} et 531 cm^{-1}. On peut hésiter dans l'attribution de cette dernière raie, car elle se situe à peu près à la même fréquence que la raie A1g. Néanmoins l'intensité est six fois plus importante dans la polarisation V.H (et H.H) que H.V. D'autre part le calcul des fréquences théoriques place obligatoirement une raie F2g très proche de la raie A1g, ces deux raies se voyant séparées sur d'autres spectres de composés pyrochlores : les stannates et les zirconates.

Mais le spectre comporte plusieurs autres raies : à 717 cm^{-1}, une raie qui semble se polariser comme la raie A1g ou F2g et que l'on retrouve sur un certain nombre de composés pyrochlores et trois raies en basses fréquences : 114 cm^{-1}, 90 cm^{-1}, 172 cm^{-1}. Or, il n'a pas été possible de tenir compte de ces raies dans le calcul des fréquences théoriques (paragraphes III-3). Les spectres enregistrés avec des longueurs d'onde excitatrices différentes (488 ; 514,5 et 647,1 nm) présentent le même profil et des intensités respectées entre les différentes raies. Egalement, la comparaison des raies stokes et antistokes (λ = 488 nm) montre que le nombre de raies est conservé. Nous reparlerons de ces fréquences ultérieurement.

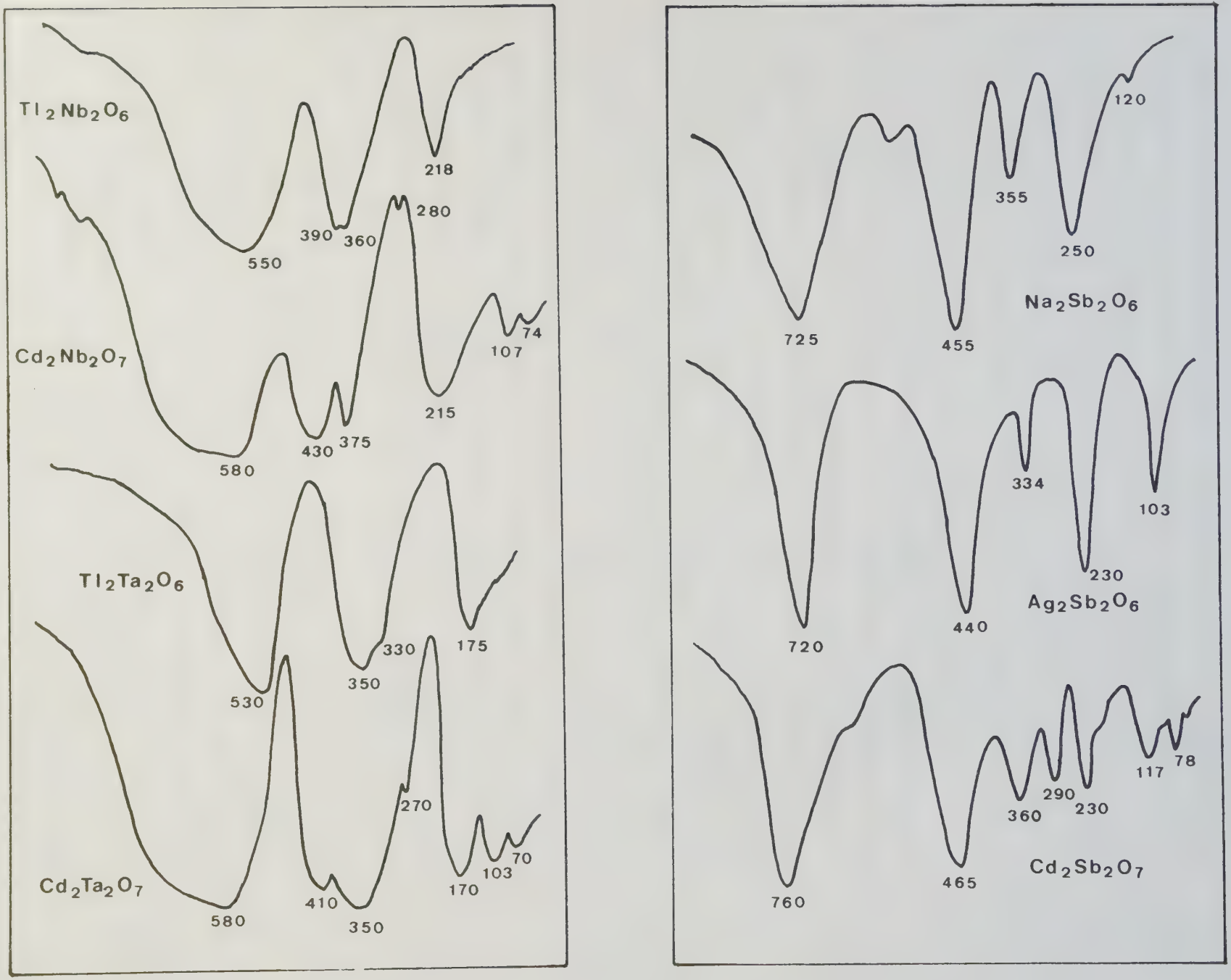


Figure II-8 - Comparaison de certains spectres d'absorption infra-rouge de composés $A_2B_2O_7$ et $A_2B_2O_6$.

II - b - b - Comparaison des spectres d'absorption infra-rouge

La structure pyrochlore est constituée de deux réseaux imbriqués l'un dans l'autre : un réseau formé d'octaèdres BO_6 responsable de cinq raies Raman et quatre bandes infra-rouge, et un réseau formé de tétraèdres A_4O'. Pour compléter l'attribution, il reste à repérer ces fréquences dues aux mouvements des cations A. Les liaisons A-O sont de deux types bien différents : le cation A est d'une part au centre d'un hexagone gauche O_6 (figure II-7) (ces liaisons A-O (D) assez longues (0,26 nm) relient les deux réseaux du pyrochlore) et d'autre

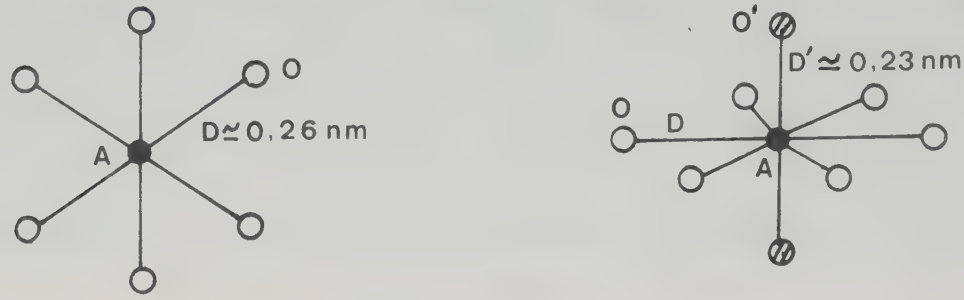


figure II-7

part est relié à deux oxygènes O' par des liaisons A-O' (D') courtes ($\sim$ 0,23 nm) opposées et indépendantes du réseau des octaèdres. On s'attend donc à ce que les mouvements des liaisons D' se voient en plus hautes fréquences que les mouvements des liaisons D et qu'ils soient peu couplés avec le mouvement des octaèdres, contrairement à ceux des liaisons D.

D'après le dénombrement théorique, une bande infra-rouge et une raie Raman sont dues aux mouvements des liaisons A-O'. Nous avons pu reconnaitre cette raie par comparaison des spectres infra-rouge des composés $Cd_2B_2O_7$ (B = Nb, Ta, Sb) et $A_2B_2O_6$ (Fig. II-8) pour lesquels ces liaisons A-O' sont absentes. Dans ces trois séries, seules les bandes situées vers 430 cm^{-1} et 280 cm^{-1} disparaissent dans les spectres des composés lacunaires. D'autre part, si l'on regarde les spectres des composés $Cd_2Nb_2O_7$, $Cd_2Ta_2O_7$ et $Cd_2Sb_2O_7$, cette bande correspondant aux mouvements de la liaison Cd-O doit être d'aspect et fréquence proches pour les trois composés. Ceci est vérifié par la raie à 270, 280 et 290 cm^{-1} mais non pour la

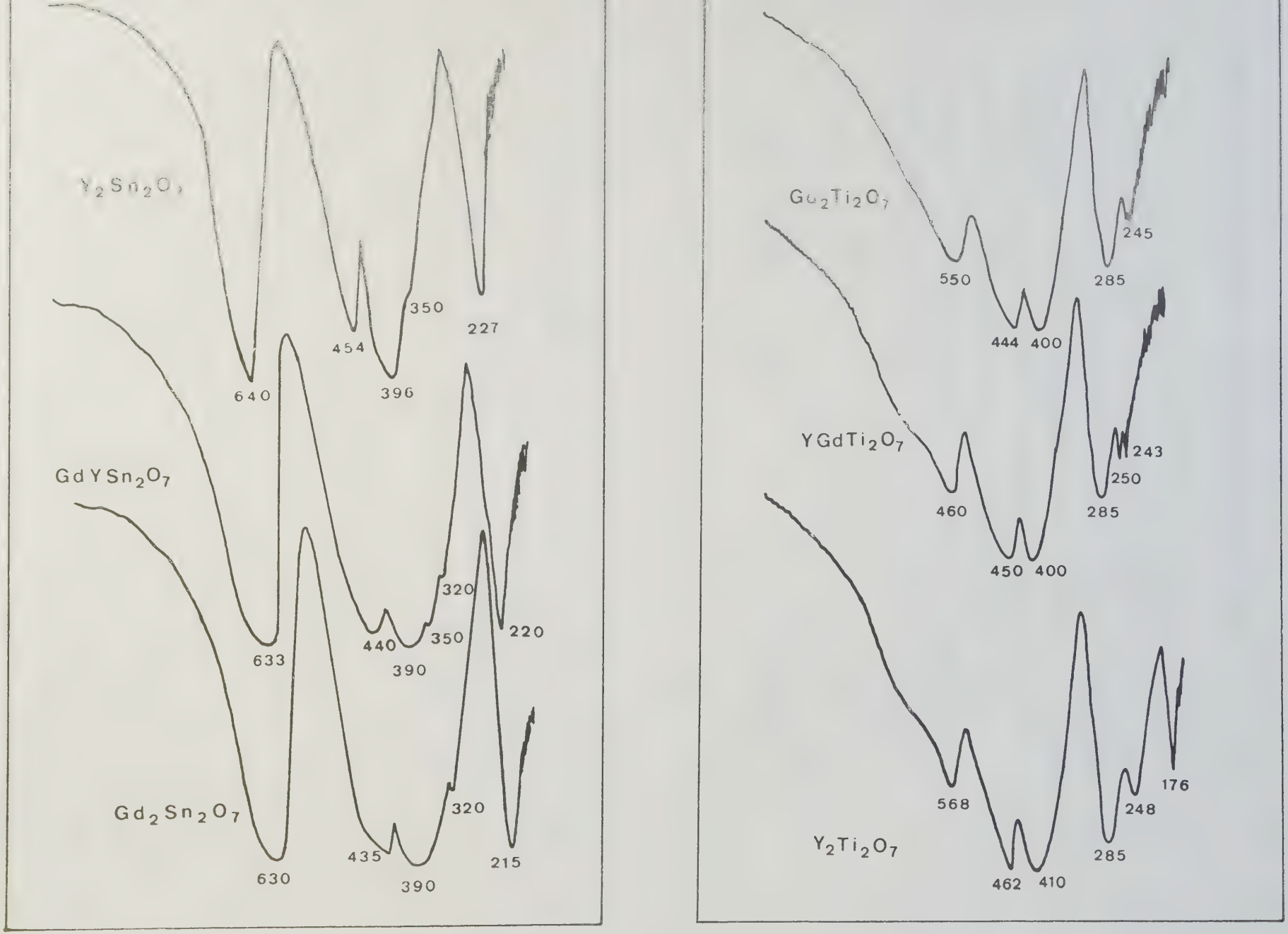


Figure II-9 - Comparaison des spectres infra-rouge des composés $A_2B_2O_7$ et $AA'B_2O_7$.

raie située vers 400 cm^{-1}. C'est donc cette quatrième bande, en partant des plus hautes fréquences, qui représente les mouvements spécifiques du réseau des tétraèdres. Ceci est confirmé par les spectres de composés mélangés comme Y Gd Sn_2O_7 et Y Yb Ti_2O_7 qui présentent une raie dédoublée : 320 et 350 cm^{-1}, 240 et 250 cm^{-1} (figure II-9)

II - 6 - c - Attribution des domaines de fréquences

Par comparaison avec d'autres résultats spectroscopiques dans les oxydes mixtes (24 25, 26) et nos propres résultats que nous venons d'expliciter, on peut admettre que les plus hautes fréquences (500-600 cm^{-1}) des spectres de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge des composés pyrochlores correspondent aux mouvements d'élongation des liaisons B-O (d). Vers 400 cm^{-1} on retrouve les mouvements de déformation des angles B-O-B (a). En plus basses fréquences (200-300 cm^{-1}) se situent les raies dûes aux mouvements des liaisons A-O' (D') et enfin en dessous de 200 cm^{-1}, en absorption infra-rouge, des bandes dues aux liaisons A-O (D) qui font le lien entre les deux réseaux de la structure.

Conclusion

En ce qui concerne les composés de structure pyrochlore, nous avons recueilli un grand nombre de résultats expérimentaux, nous avons effectué le dénombrement théorique des fréquences et recherché l'attribution des raies. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la comparaison des spectres et la polarisation des spectres Raman sur un monocristal, à la température de 100 K.

A partir de ces résultats, nous pouvons entreprendre l'analyse en coordonnées normales de certains composés pyrochlores afin d'obtenir des calculs complets de champs de force, la distribution d'énergie potentielle et les modes normaux de vibration.

CHAPITRE III

Analyse en coordonnées normales et champ de force de composés pyrochlores du type: $Ln_2B_2O_7$.

(B = Ti, Zr, Hf, Sn.)

- Choix des coordonnées internes - Programmes utilisés.
- Champ de force, distribution de l'énergie potentielle, modes normaux de vibration pour :
  - . $Ln_2Ti_2O_7$ Ln = Sm, Gd, Yb ; Y
  - . $Ln_2Zr_2O_7$ et $Ln_2Hf_2O_7$ Ln = La et Nd
  - . $Ln_2Sn_2O_7$ Ln = La, Sm, Gd, Yb, Lu ; Y

Introduction

Après avoir brièvement expliqué le principe de la méthode de calcul et les programmes utilisés, nous exposons dans ce chapitre l'analyse en coordonnées normales d'un composé pyrochlore $A_2B_2O_7$. Pour simplifier, nous avons choisi de procéder à cette analyse dans le groupe D3d, sous groupe de Oh, et de faire ensuite la corrélation entre les fréquences pour ces deux groupes. Nous donnons donc cette corrélation, le dénombrement théorique dans la symétrie D3d, le motif élémentaire choisi, et les différentes coordonnées internes et interactions définies.

Parmi les composés pyrochlores, il était intéressant d'étudier un certain nombre d'oxydes mixtes contenant un atome de lanthanide. En effet les terres rares forment une longue série, aux propriétés chimiques très proches, ce qui est favorable à des études spectroscopiques. Nous avons ainsi choisi d'étudier des séries se rapportant à une même colonne du tableau périodique : des titanates, des zirconates et hafnates ; puis une série très différente mais pour laquelle la structure pyrochlore est particulièrement stable : les stannates.

Ainsi notre travail a permis de connaitre les champs de force et la distribution d'énergie potentielle pour quatre titanates : $Y_2Ti_2O_7$ (dont les spectres de diffusion Raman sur un monocristal ont été polarisés à basse température), $Sm_2Ti_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$ et $Yb_2Ti_2O_7$ ainsi que de deux zirconates et hafnates : ceux de lanthane et de néodyme, six stannates : $Y_2Sn_2O_7$, $La_2Sn_2O_7$, $Sm_2Sn_2O_7$, $Gd_2Sn_2O_7$, $Yb_2Sn_2O_7$, $Lu_2Sn_2O_7$.

L'étude de ces quatorze composés permet de dégager des résultats intéressants sur l'allure théorique des spectres vibrationnels des composés pyrochlores, les modes normaux de vibration ainsi que l'évolution des constantes de force en fonction des rayons ioniques et des masses des atomes de terre rare.

III - 1 Méthode de calcul et programmes utilisés

Ce travail repose sur la théorie de WILSON (1) étendue au cristal dans son entier avec la méthode de calcul décrite par SHIMANOUCHI et al (2). Nous nous sommes limités au calcul des modes normaux de vibration du cristal, pour les valeurs de q = o (q est le vecteur de propagation de l'onde), en admettant que les atomes vibrent en phase dans diverses mailles cristallines

La méthode de SHIMANOUCHI consiste à définir un maillon élémentaire pouvant engendrer tout le cristal par simples translations, et à considérer, lors de la construction des matrices g représentant l'énergie cinétique et f représentant l'énergie potentielle, les interactions entre le maillon élémentaire et les maillons voisins. Si un maillon est représenté par les indices i, j, k et ses coordonnées internes par le vecteur R ijk, les matrices g et f pour les vibrations optiquement actives sont données par :

$$g_{op} = \sum_{i'j'k'} g_{i\,j\,k,\ i'j'k'} \qquad f_{op} = \sum_{i'j'k'} f_{i\,j\,k,\ i'\,j'\,k'}$$

$$\begin{cases} i' = i,\ i \pm 1,\ i \pm 2 \\ j' = j,\ j \pm 1,\ j \pm 2 \\ k' = k,\ k \pm 1,\ k \pm 2 \end{cases}$$

D'autre part, le calcul de g se fait par l'intermédiaire de la matrice B de transformation des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes et définie par R = Bx, x étant le vecteur représentant les coordonnées cartésiennes $g = B \,.\, M^{-1} \,.\, B'$ où M^{-1} est la matrice diagonale des inverses des masses atomiques.

On a donc $g_{op} = \sum_{i'j'k'} B_{ijk,\,i'j'k'}\ M^{-1} B'_{ijk,\,i'j'k'}$

La sommation sur les maillons voisins du maillon élémentaire se fait lors du calcul de la matrice B : ceci est effectué par le programm BVKB mis au point par BATES (3) adapté au programme GMAT de SCHACHTSCHNEIDER (4). A partir des coordonnées cartésiennes, les coordonnées internes et les coordonnées de symétrie d'un maillon GMAT calcule la matrice g et la matrice G bloc diagonalisée définie par G = U. g. U' où U est la matrice de passage des coordonnée internes aux coordonnées de symétrie (S = U. R).

Les fréquences ont été calculées à l'aide du programme VSEC de SCHACHTSCHNEIDER (4), qui calcule, à partir des matrices g et f les valeurs propres, les vecteurs propres, la répartition de l'énergie potentielle et les déplacements cartésiens des atomes. Le calcul des déplacements cartésiens permet de représenter de façon très précise les schémas de vibration pour chaque type de mouvement. Mais dans le cas de la structure pyrochlore, le nombre de coordonnées internes introduit était trop important et nous avons dû calculer les fréquences pour chaque mode de symétrie, séparément. De ce fait, le calcul des déplacements cartésiens, qui utilise la matrice B entière, n'a pas pu être fait et nous avons construit les mouvements à partir des vecteurs propres et des déplacements cartésiens dans un modèle simplifié. De même, il nous a été impossible d'utiliser le programme FPERT de SCHACHTSCHNEIDER (4) qui permet d'affiner les constantes de force. Nous avons affiné le champ de force par approximations successives à l'aide du programme VSEC.

Tous nos calculs ont été effectués sur un ordinateur UNIVAC 1110.

III-2 Analyse en coordonnées normales d'un composé pyrochlore $A_2B_2O_7$.

III-2-a Dénombrement des modes de vibration dans la symétrie D3d

Pour simplifier et dans l'obligation de limiter le nombre de mémoires et le temps machine utilisés sur les ordinateurs, nous avons effectué l'analyse en coordonnées normales dans une symétrie inférieure au groupe Oh. Nous avons choisi de travailler dans le groupe $R\bar{3}m$ (D3d) qui est un sous-groupe simple de Fd3m. Nous avons ensuite tenu compte des corrélations entre les groupes D3d et Oh.

Dans le groupe D3d la méthode de BHAGAVANTAN (5, tableau III-1) donne les dénombrements :

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	3 d	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	Tz
E_u	2	-1	0	-2	1	0	Tx,Ty
$\pm 1+2\cos\varphi_R$	3	0	-1	-3	0	1	
χ_R	3	0	-3	-3	0	3	
A	4	1	2	4	1	2	
B	4	1	2	4	1	2	
O	12	0	0	0	0	4	
O'	2	2	0	0	0	2	
ω_R $A_2B_2O_7$	22	4	4	8	2	10	
ω_R $A_2B_2O_6$	20	2	4	8	2	8	
ω_R AB_2O_5F	18	3	2	8	1	8	

Calcul du dénombrement des mouvements en considérant la symétrie D_{3d}.

TABLEAU III-1

$$\Gamma_{opt}\ A_2B_2O_7 = 5\ A1g\ (R) + 2A2g\ (inact) + 7Eg\ (R) + 4\ A1u\ (inact) + 10\ A2u\ (i.r) + 14\ Eu\ (i.r)$$

$$\Gamma_{opt}\ A_2B_2O_6 = 4\ A1g\ (R) + 2\ A2g\ (inact) + 6\ Eg\ (R) + 4\ A1u\ (inact) + 9\ A2u\ (i.r) + 13\ Eu\ (i.r)$$

$$\Gamma_{opt}\ AB_2O_5F = 4\ A1g\ (R) + A2g\ (inact) + 5\ Eg\ (R) + 4\ A1u\ (inact) + 8\ A2u\ (i.r.) + 12\ Eu\ (i.r.)$$

et nous avons le tableau de corrélation :

Oh		D3d
A1g	⟶	A1g
Eg	⟶	Eg
2 F1g	⟶	2 A2g + 2 Eg
4 F2g	⟶	4 A1g + 4 Eg
0 A1u	⟶	0 A1u
3 A2u	⟶	3 A2u
3 Eu	⟶	3 Eu
8 F1u (T)	⟶	8 A2u (T) + 8 Eu (T)
4 F2u	⟶	4 A1u + 4 Eu

quatre fréquences A2g et Eg seront égales ainsi que quatre fréquences A1g et Eg, sept A2u et Eu, quatre A1u et Eu. On pourra éliminer les modes inactifs par comparaison entre les modes A2g et Eg, A1u et Eu. Dans la pratique ces correlations n'ont posé aucun problème.

III-2-b Dénombrement en coordonnées internes

Le motif élémentaire est constitué de quatre octaèdres BO_6 (fig. III-2) et les quatre cations A coordonnés à huit atomes d'oxygène qui leur sont liés. La figure III-3 représente la projection de ces atomes dans un système d'axes

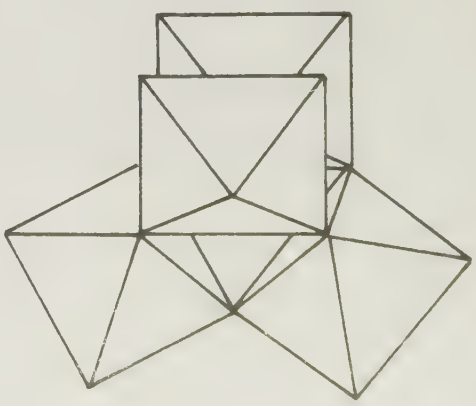
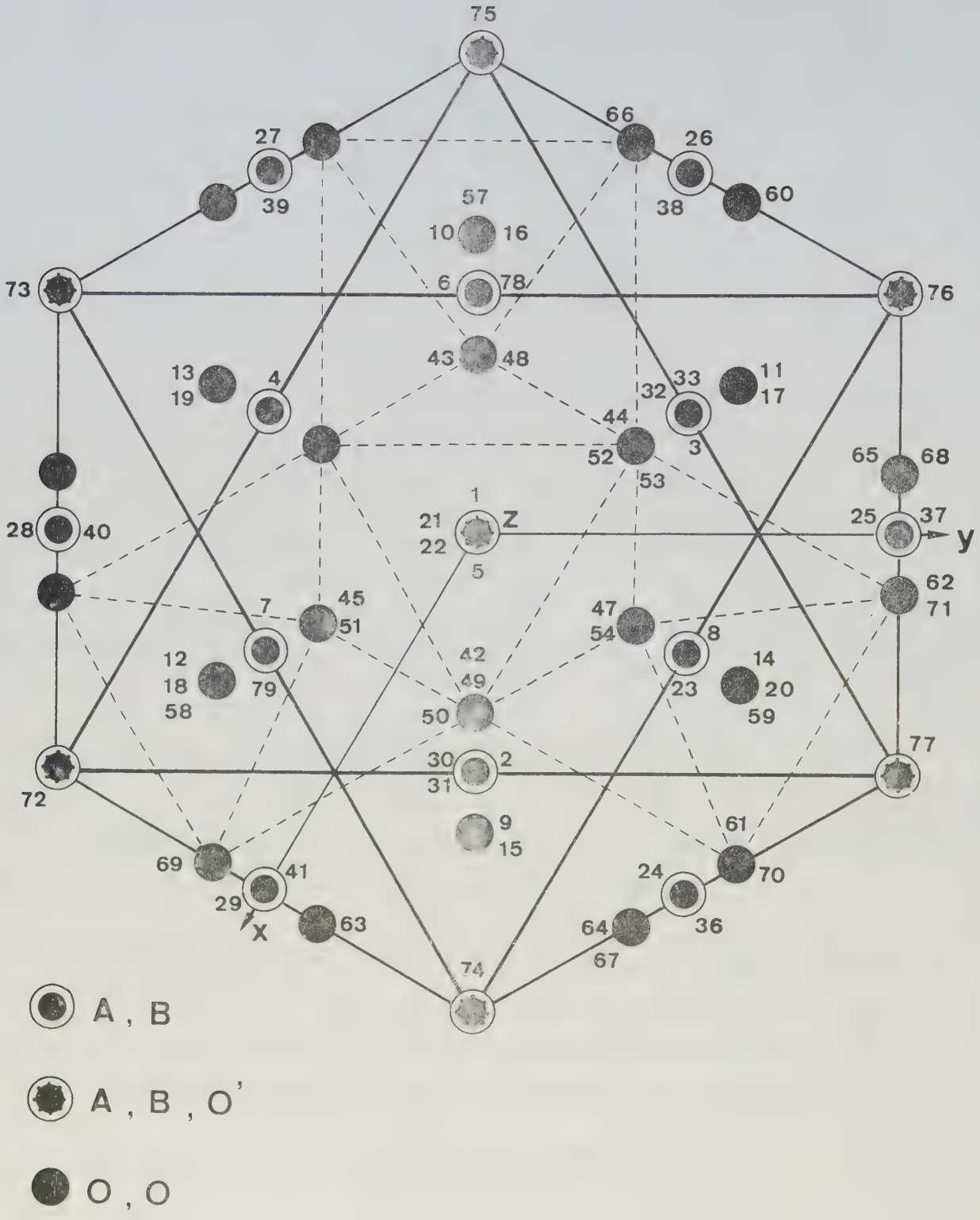


figure III-2



Projection sur un plan orthogonal à l'axe d'ordre trois des atomes d'un composé pyrochlore ayant contribués à l'analyse en coordonnées normales.

Figure III-3

hexagonaux. Par les jeux homologues nous avons été obligés d'introduire 79 atomes. Tous ces atomes se déduisent de ceux contenus dans la maille réduite, par les translations rhomboédriques. (La correspondance entre les atomes et les coordonnées cartésiennes pour $Cd_2Ta_2O_7$ sont données en annexe).

Nous avons défini 34 jeux homologues représentant 278 coordonnées internes dont la contribution aux modes normaux se partage comme suit :

coordonnées internes	A1g	A2g	Eg	A1u	A2u	Eu
élongations B-O	3	1	4	1	3	4
déformations O-B-O	6	2	8	4	4	8
déformations B-O-B	2	0	2	0	2	2
élongations A-O	3	1	4	1	3	4
déformations O-A-O	6	2	8	4	4	8
déformations B-O-A	4	4	8	4	4	8
élongations A-O'	2	0	1	0	2	1
déformations O-A-O'	4	2	6	2	4	6
déformations O'-A-O'	4	1	5	2	3	5

Les 278 coordonnées internes et les 278 coordonnées de symétrie sont présentées en annexe.

III-2-c Constantes de force - Constantes d'interaction

L'examen minutieux des spectres (chapitre II) et la comparaison avec les résultats obtenus pour les oxydes mixtes de structure différente (travaux de HUSSON, REPELIN, LAST : 6-10) nous a permis de localiser les fréquences dues aux mouvements des octaèdres BO_6, les élongations vibrant toujours à de plus hautes fréquences que les déformations angulaires.

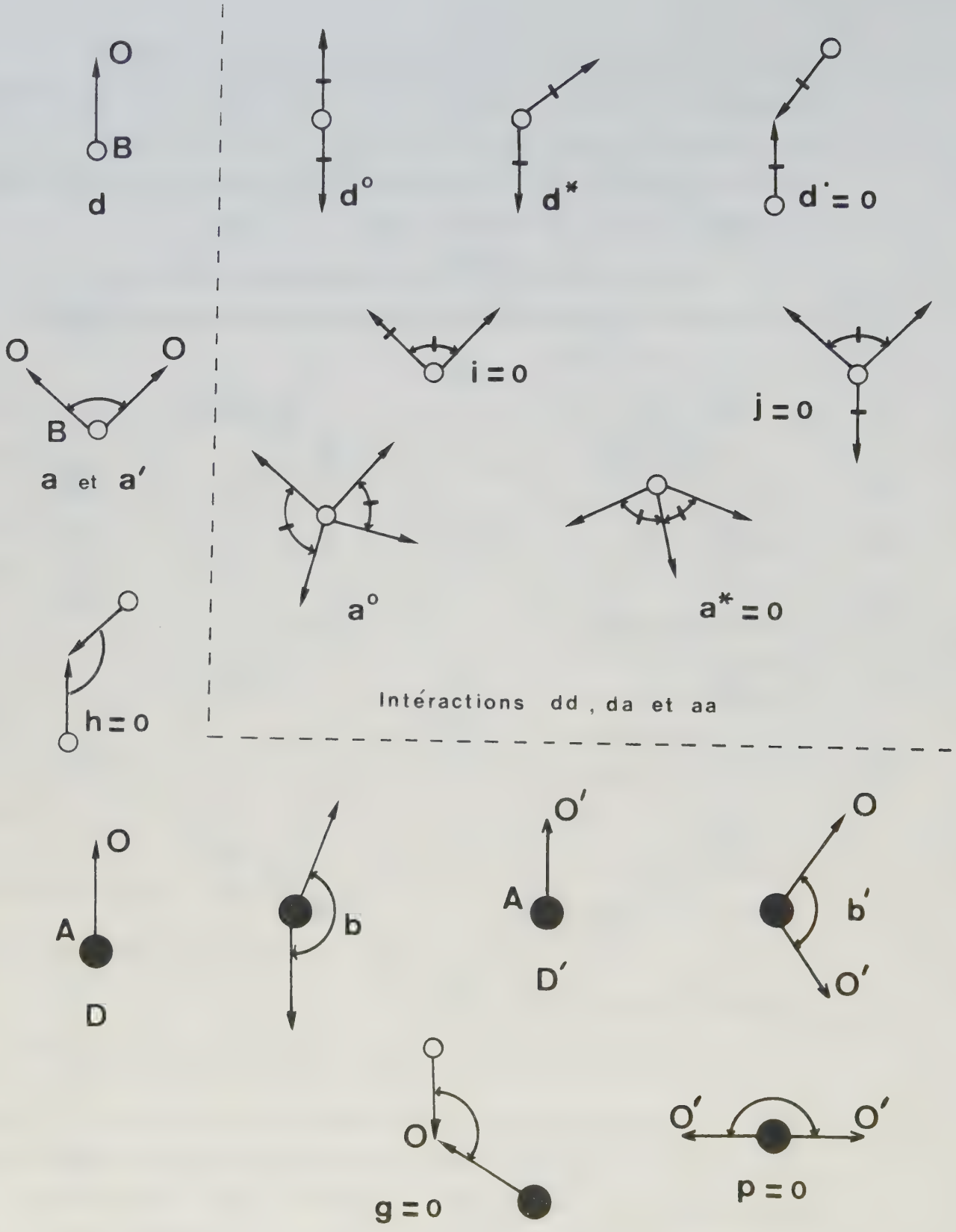


Figure III-4 - Différentes constantes de force et interactions définies dans l'analyse en coordonnées normales des composés pyrochlores $A_2B_2O_7$.

Un premier affinement des fréquences théoriques montre que les valeurs les plus hautes sont égales en absorption infra-rouge et en diffusion Raman ; Ceci n'est pas vérifié expérimentalement. Nous avons ainsi été amenés à introduire des constantes d'intéraction du type d-d, d-a et a-a (schémas III-4) c'est-à-dire les termes extradiagonaux de la matrice 'f' pour les élongations B-O et les déformations angulaires O-B-O (les matrices et relations principales sont données en annexe). Nous avons donc introduit au départ dix sept constantes (représentées figure III-4).

d	élongations B-O
$d°$, d^*, d'	interactions d-d
a et a'	déformation des deux types d'angles O-B-O
a' et a^*	interactions a-a
i et j	interactions d-a
D	élongations A-O
b	déformation des angles O-A-O
D'	élongation A-O'
b'	déformation des angles O-A-O'
h	déformation des angles B-O-B
g	déformation des angles B-O-A
p	déformation des angles O'-A-O'

Mais des essais sur plusieurs composés très différents ont montré que les constantes d', i, j, a^*, p étaient nulles. D'autre part, étant donné le peu d'informations expérimentales (13 fréquences) nous avons annulé les constantes n'ayant pratiquement pas d'influence . C'est le cas de h et g. Nous avons donc travaillé avec dix constantes (d, $d°$, d^*, a, a', $a°$, D, b, D', b') suffisantes pour obtenir un bon accord entre fréquences calculées et observées.

III-3- Résultats obtenus pour les titanates de lanthanides et d'yttrium de structure pyrochlore ($Ln_2Ti_2O_7$ avec Ln = Sm, Gd, Yb ; Y)

Parmi les composés pyrochlores contenant des atomes de terre rare, les titanates prennent une place privilégiée par les faibles masse et rayon de l'ion Ti^{4+}, le changement de symétrie que l'on observe au milieu de la série et le fait que nous ayons pu obtenir un monocristal de belle qualité.

Les titanates de lanthanides ne sont pyrochlores que pour les composés contenant des cations de rayon ionique compris entre celui du samarium et du lutétium. Nous avons donc étudié quatre titanates : $Sm_2Ti_2O_7$ et $Gd_2Ti_2O_7$, composés limites qui peuvent donner des renseignements sur le changement de symétrie, c'est-à-dire la destabilisation de la structure pyrochlore, $Yb_2Ti_2O_7$ représentant les autres composés extrèmes (le lutetium étant très cher) et $Y_2Ti_2O_7$ se distinguant par la masse plus faible de l'atome d'yttrium. La structure des titanates pyrochlores a été précisée sur poudre par KNOP (13, 14) puis par PANNETIER (15). $Y_2Ti_2O_7$ a fait l'objet d'une étude particulière par diffraction des neutrons sur monocristal par BECKER (16).

Les spectres d'absorption infra-rouge de certains titanates ont été publiés (13, 22, 23, 25), ainsi que deux spectres de diffusion Raman (24). Nos résultats expérimentaux (figures III-5 et III-6) sont très proches de ceux obtenus par ces divers auteurs.

L'affinement des fréquences théoriques (tableaux III-8 et III-11) a permis de connaitre le champ de force (tableau III-7) et la distribution d'énergie potentielle (tableau III-8). Nous avons dessiné les modes normaux de vibration (figures III-10-a, b, c, d, e) en recherchant pour les mouvements les plus simples, la correspondance avec les mouvements d'un octaèdre isolé (figure III-9). Pour tracer les modes normaux de vibration nous avons utilisé la matrice des vecteurs propres et une analyse en coordonnées normales simplifiée donnant les déplacements cartésiens : pour des questions de capacité de mémoires sur ordi-

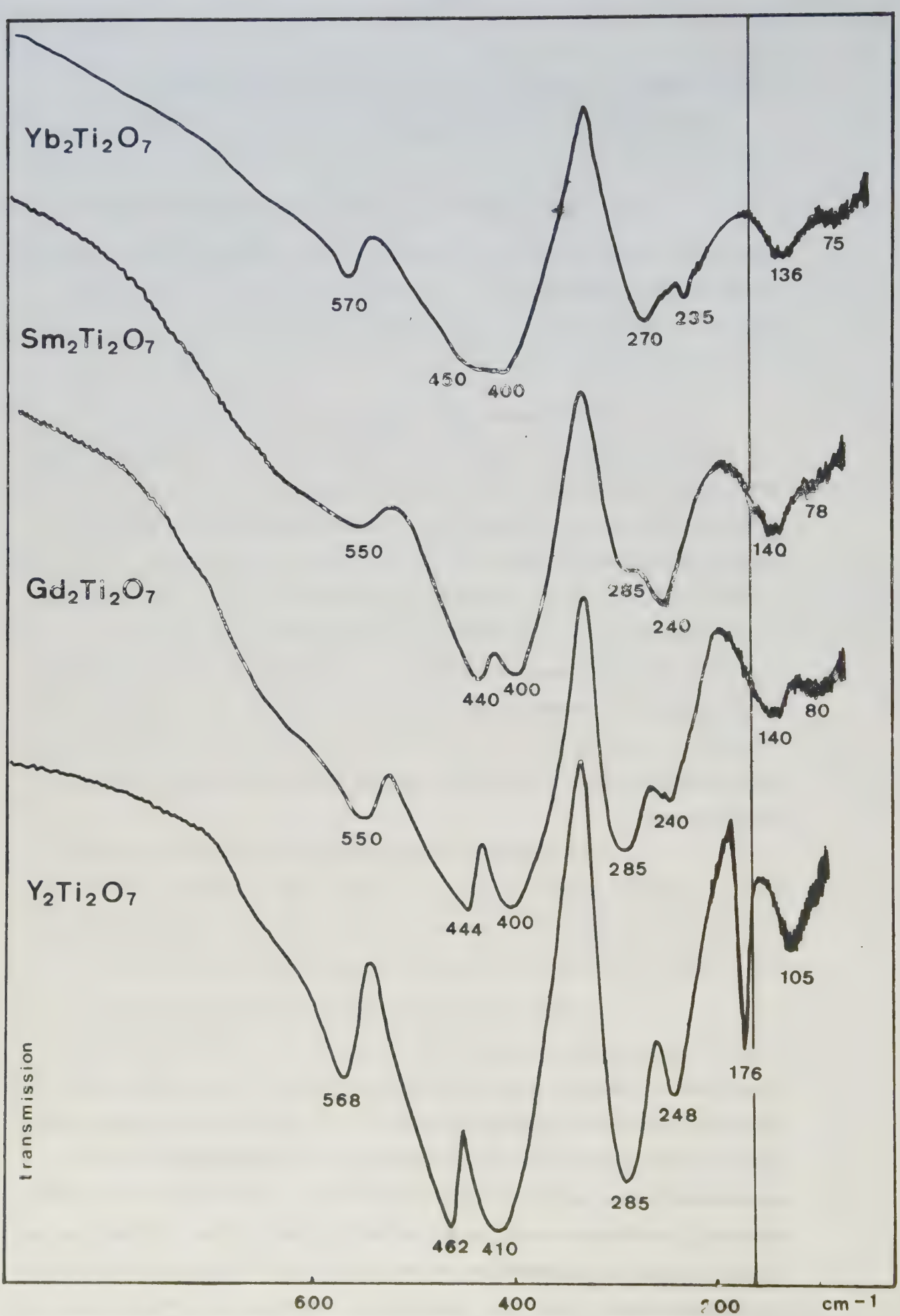


Figure III-5 - Spectres d'absorption infra-rouge de quatre titanates pyrochlores.

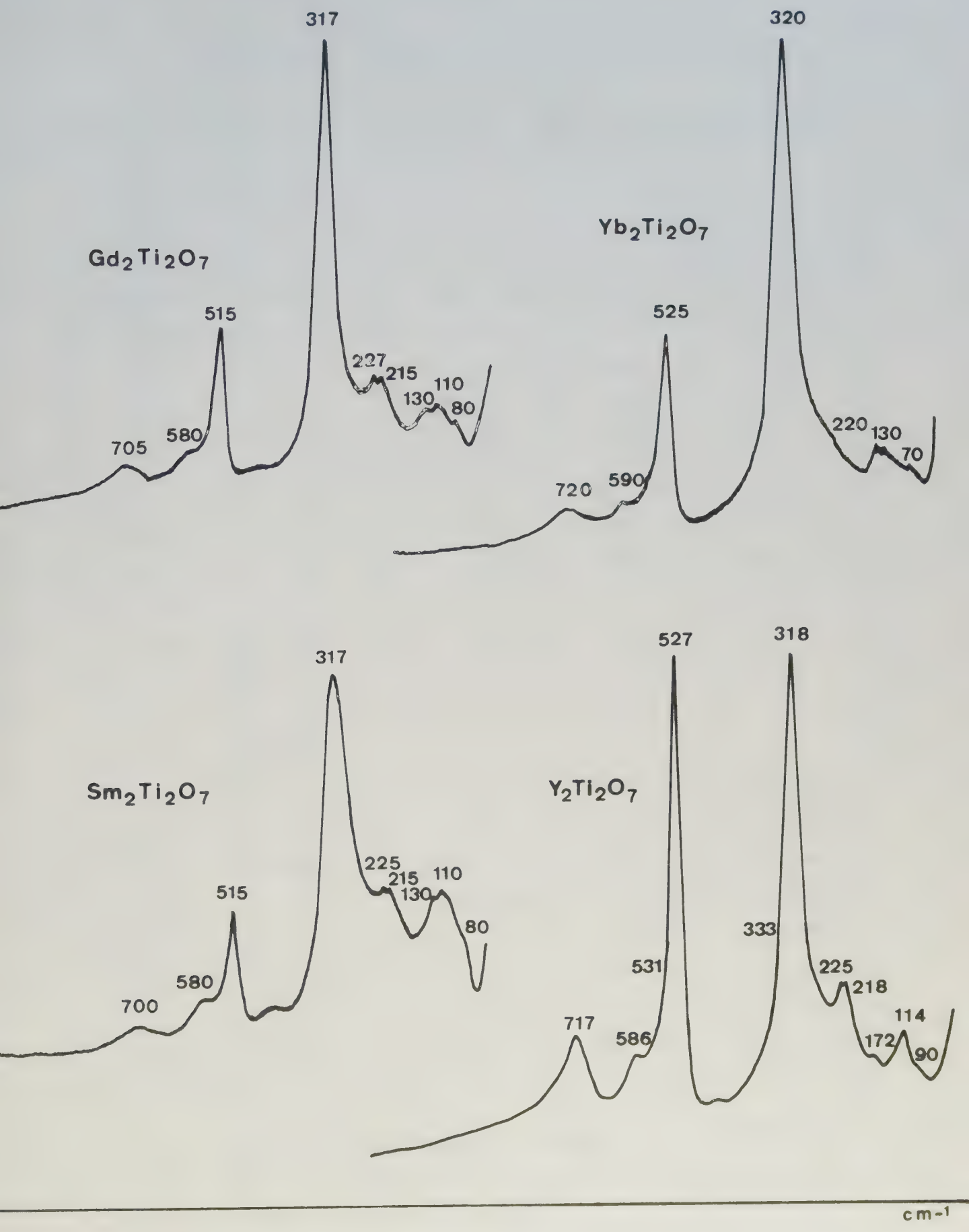


Figure III-6 - Spectres de diffusion Raman de quatre titanates de structure pyrochlore.

TABLEAU III-7

Valeurs des constantes de force des quatre titanates pyrochlores étudiés.

Ctes de force et longueurs	$Sm_2Ti_2O_7$	$Gd_2Ti_2O_7$	$Y_2Ti_2O_7$	$Yb_2Ti_2O_7$
d	1,27	1,275	1,315	1,32
d°	0,32	0,32	0,285	0,28
d^k	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
a	0,80	0 80	0,80	0,80
a'	1,20	1,20	1,20	1,20
a moy.	1,00	1,00	1,00	1,00
a°	0,06	0,06	0,06	0,06
D	0,20	0,20	0,20	0,20
b	0,15	0,15	0,15	0,15
D'	0,24	0,24	0,24	0,24
b'	0,19	0,19	0,19	0,19
masse (A)[11]	150,35	157,25	88,905	173,04
ray.ioni(A)[12]	0,109	0,106	0,1015	0,098
a(maille)	1,0200	1,0182	1,00896	1,0030
u(48f)	0,327	0,327	0,329	0,322
référence	(13-15)	(13-15)	(16)	(13-15)
longueur B-O	0,1967	0,1963	0,1954	0,1914
longueur A-O	0,2523	0,2518	0,2482	0,2516
longueur A-O'	0,2208	0,2204	0,2184	0,2172

Les distances sont données en nanomètres , les constantes de force sont données en N/cm.

TABLEAU III-8

Comparaison des fréquences calculées et observées

Distribution d'énergie potentielle pour $Y_2Ti_2O_7$ (seules les contributions supérieures à 9 % sont mentionnés ici).

Fréquences observées		Fréquences calculées						Distribution d'énergie potentielle
				F2g		F1u		
Raman	infra-rouge	A1g	Eg	A1g	Eg	A2u	Eu	
586				580	589			78 d
	568					571	571	71 d
531				528	522			38 a + 42 a'
527		503						21 d + 36 a + 36 a'
	462					462	463	33 d + 28 a + 10 a'
	410					395	400	28 d + 40 a'
333			351					40 d + 15 a + 15 a' + 12 D
318				330	331			39 d + 15 a + 15 a' + 18 D
	285					275	277	32 d + 47 a'
	248					246	248	62 D' + 28 b'
218-225				226	232			64 D' + 34 b'
	175					168	169	52 D + 36 b
	105					89	102	10 D + 16 b + 62 b'

$$\frac{\sum (Fo - Fc)}{\sum Fo} = 2,1\ \%$$

nateur, nous avons été obligés de négliger les intéractions et la moitié des coordonnées internes : D, D' b et b' qui ont des constantes de force relativement faibles. Nous avons vérifié sur les composés $Y_2Ti_2O_7$ et $Cd_2Ta_2O_7$ la bonne concordance des fréquences entre ce calcul et le calcul complet. Celle-ci s'est avérée bonne pour $Cd_2Ta_2O_7$ mais très moyenne pour $Y_2Ti_2O_7$. Nous avons donc vérifié les mouvements trouvés avec les calculs de $Cd_2Ta_2O_7$. Néanmoins ces mouvements restent approchés puisque nous avons été obligés de tronquer la contribution des cations A. Cette analyse étant incomplète nous n'avons pas obtenu les déplacements cartésiens correspondants aux dernières fréquences. Nous avons donné un mouvement très approché déduit des vecteurs propres qui ne tient compte ni des déformations angulaires, ni des résultantes des mouvements provenant des autres mailles.

Ces résultats amènent quelques remarques sur différents points :

1) Le champ de force et la distribution d'énergie potentielle :

Les constantes d'élongation des liaisons Ti-O sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans des composés de structure pérovskite (30, 32), et elles sont beaucoup plus fortes que les constantes d'élongation des liaisons A-O et A-O' qui sont voisines entre elles. Les constantes de déformation angulaire B-O-B prennent une grande importance dans l'affinement de ce champ de force et donc dans la cohésion de la structure.

L'écart entre les valeurs des constantes d'élongation des liaisons A-O et A-O' n'est pas en rapport avec la différence des longueurs des liaisons (0,25 et 0,22 nm). Nous discuterons ce fait, lorsque nous disposerons de plus nombreux résultats, lors de la comparaison de tous les composés pyrochlore étudiés (paragraphe IV).

Nous retrouvons bien dans la distribution d'énergie potentielle et les modes normaux de vibration, ce que nous avait suggéré le dénombrement théorique :

- en absorption infra-rouge quatre bandes (550, 440, 400 et 285 cm^{-1})

sont dûes aux mouvements des octaèdres BO_6. La bande située à 240 cm^{-1} est distribuée uniquement sur les mouvements des liaisons A-O' et angles O'-A-O. Les deux bandes attendues en basses fréquences (140 et 80 cm^{-1}) sont provoquées par les mouvements des liaisons A-O et des angles O-A-O et O'-A-O.

- En diffusion Raman, les cinq raies de plus hautes fréquences sont dûes aux mouvements des octaèdres BO_6, les deux angles a et a' ayant toujours une contribution égale à la distribution d'énergie potentielle. La raie A1g (520 cm^{-1}) est liée aux mouvements γ_1 et γ_5 de l'octaèdre. La raie de plus basse fréquence (220 cm^{-1}), et proche de la fréquence correspondante en infra-rouge (240 cm^{-1}), correspond aux mouvements des cations A (A-O' et O-A-O') -

2) L'aspect particulier de certaines raies

Bien que nos fréquences Raman soient légèrement supérieures à celles publiées par WHITE (24), nous retrouvons comme lui la raie située à 220 cm^{-1} double et même triple sur certains enregistrements, mais cette observation n'est pas toujours nette. Ceci suggère la non-équivalence de toutes les liaisons A-O', peut-être par délocalisation du cation de lanthanide par rapport au site idéal 16 d.

De même la première bande infra-rouge (550 cm^{-1}) dûe aux mouvements d'élongation des liaisons B-O présente un épaulement net (650 cm^{-1}) semblable à ce que l'on a pour une déformation rhomboédrique (32, chapitre VI).On peut penser que bien que la structure soit cubique statistiquement et en moyenne, il existe des distorsions des octaèdres ou un déplacement du cation B autour de son site qui permettent une différenciation importante des liaisons B-O.

Le spectre d'absorption infra-rouge de $Sm_2Ti_2O_7$, proche de la transformation morphotropique de structure, se caractérise par l'affaiblissement important de l'intensité de certaines bandes spécifiques (550 et 285 cm^{-1}) dûes pour une part importante aux mouvements d'élongation d (B-O) Il semble donc qu'il apparaisse une désorganisation au niveau des octaèdres BO_6, ces octaèdres étant responsables de la rigidité de la structure.

3) Les raies de diffusion Raman supplémentaires

Le spectre de diffusion Raman des titanates présente plusieurs raies que nous n'avons pas attribuées lors du calcul des fréquences théoriques. En effet, nous avons affiné en même temps et de la même manière, les calculs concernant les titanates et ceux des zirconates, hafnates, et stannates (paragraphes III-4 et III-5). Or, pour tous ces composés, si l'on tient compte de la raie Raman située à plus de 700 cm^{-1}, il est impossible d'affiner correctement les fréquences d'absorption infra-rouge. Il en fut de même pour les raies situées vers 100 cm^{-1} et qui sont absentes des spectres des zirconates, hafnates, et stannates.

On peut penser que la raie située à 720 cm^{-1} traduit en diffusion Raman le phénomène qui provoque l'épaulement situé à 640 cm^{-1} en absorption infra-rouge, c'est-à-dire une distorsion des octaèdres. Néanmoins cette raie apparaît isolée, distante de plus de 100 cm^{-1} des autres raies, donc il est étonnant que la distorsion que cela impliquerait ne soit pas perçue nettement lors des études par diffraction des rayons X ou des neutrons. La structure pyrochlore étant centrosymétrique, il n'y a théoriquement pas de mode L.O. apparaissant en diffusion Raman. D'autre part les raies dues à des combinaisons ou harmoniques sont très rares sur les spectres Raman. Or cette raie de haute fréquence se retrouve dans la plupart des spectres des composés pyrochlores et sa fréquence varie comme celle des raies dûes aux vibrations des octaèdres. On peut exclure qu'elle soit dûe à la présence d'impuretés. Son aspect est lié au mode de préparation de l'échantillon (variation en largeur et intensité): elle est donc plus probablement provoquée par un défaut dans l'association des octaèdres.

En ce qui concerne les raies de basses fréquences (< 200 cm^{-1}) :

- Elles peuvent provenir des modes accoustiques devenus actifs pour un vecteur d'onde $\vec{q}$ non nul .

- Mais leurs fréquences sont égales à 20 cm^{-1} près aux fréquences de certains modes d'absorption infra-rouge. Elles peuvent donc traduire un écart local à la symétrie Oh,par distorsion des octaèdres ou délocalisation des cations qui se rapprocheraient préférentiellement de certains atomes d'oxygène.

D'autre part, bien que les intensités ne varient pas avec la température, il ne faut pas oublier qu'il existe, dans certains cas, un effet Raman du second ordre. En effet LOUDON (26) a montré que, pour des cristaux possédant un centre d'inversion, toutes les combinaisons et harmoniques sont permises dans un processus Raman du second ordre, pour un vecteur d'onde général dans la zone de Brillouin. Ce genre de phénomène a souvent été mentionné par des auteurs étudiant des oxydes, par exemple des pérovskites (31,34,35).

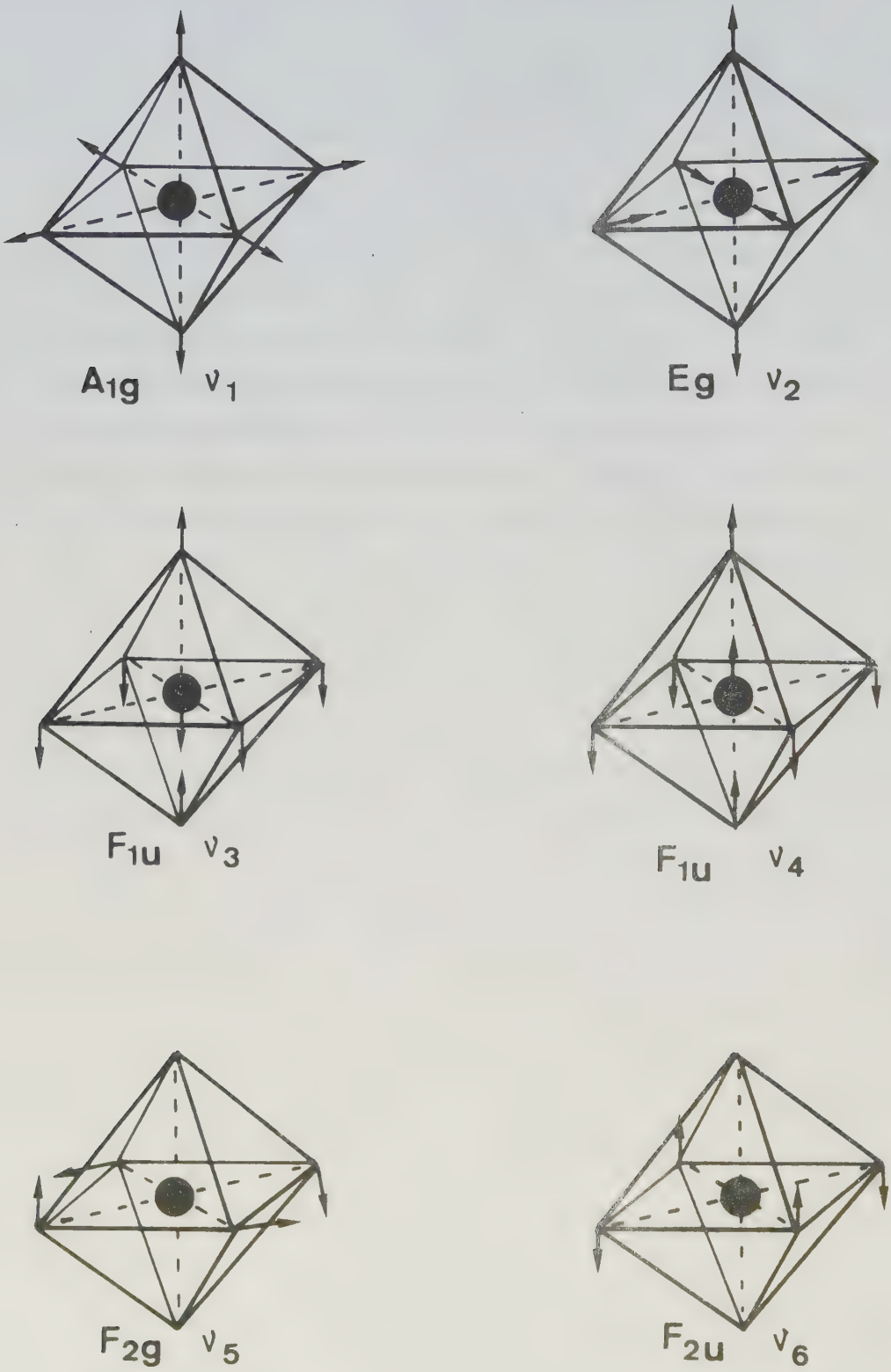
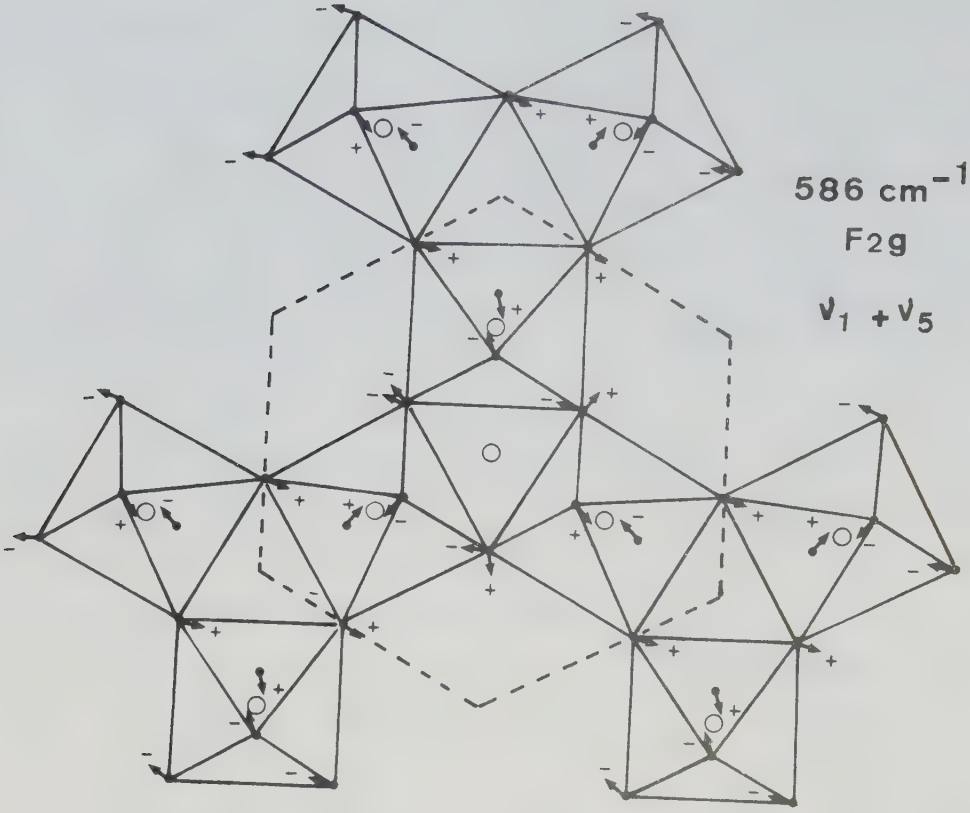


Figure III- 9 - Mouvements d'un octaèdre isolé.

octaèdre isolé O_h	groupe de site D_{3d}	groupe facteur O_h
ν_1 (A1g)	A1g	A1g (R) + F2g (R)
ν_2 (Eg)	Eg	Eg (R) + F1g + F2g (R)
ν_3 (F1u)	A2u	A2u + F1u (I)
	Eu	Eu + F1u (I) + F2u
ν_4 (F1u)	A2u	A2u + F1u (I)
	Eu	Eu + F1u (I) + F2u
ν_5 (F2g)	A1g	A1g + F2g (R)
	Eg	Eg + F1g + F2g (R)
ν_6 (F2u)	A1u	A1u + F2u
	Eu	Eu + F1u (I) + F2u
ν_T (F1u)	A2u	A2u + F1u (I)
	Eu	Eu + F1u (I) +F2u

Corrélation entre les mouvements d'un octaèdre isolé BO_6 et ceux des octaèdres du cristal pyrochlore $A_2B_2O_7$; (R) = actif en Raman (I) = actif en infra-rouge .



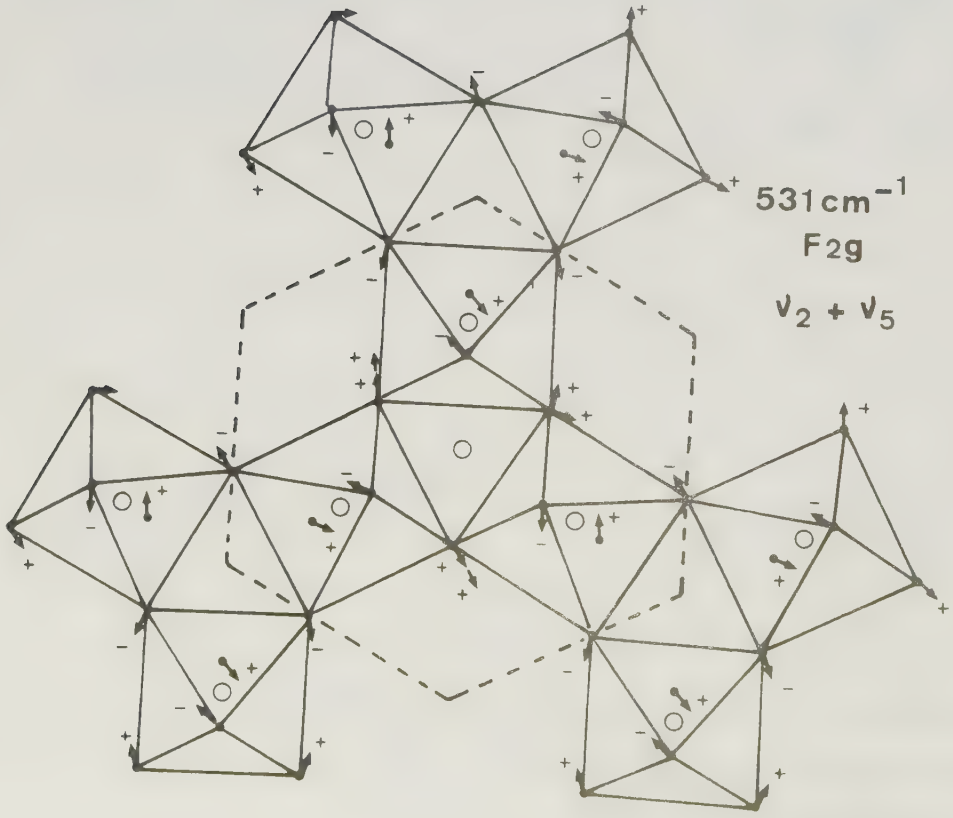
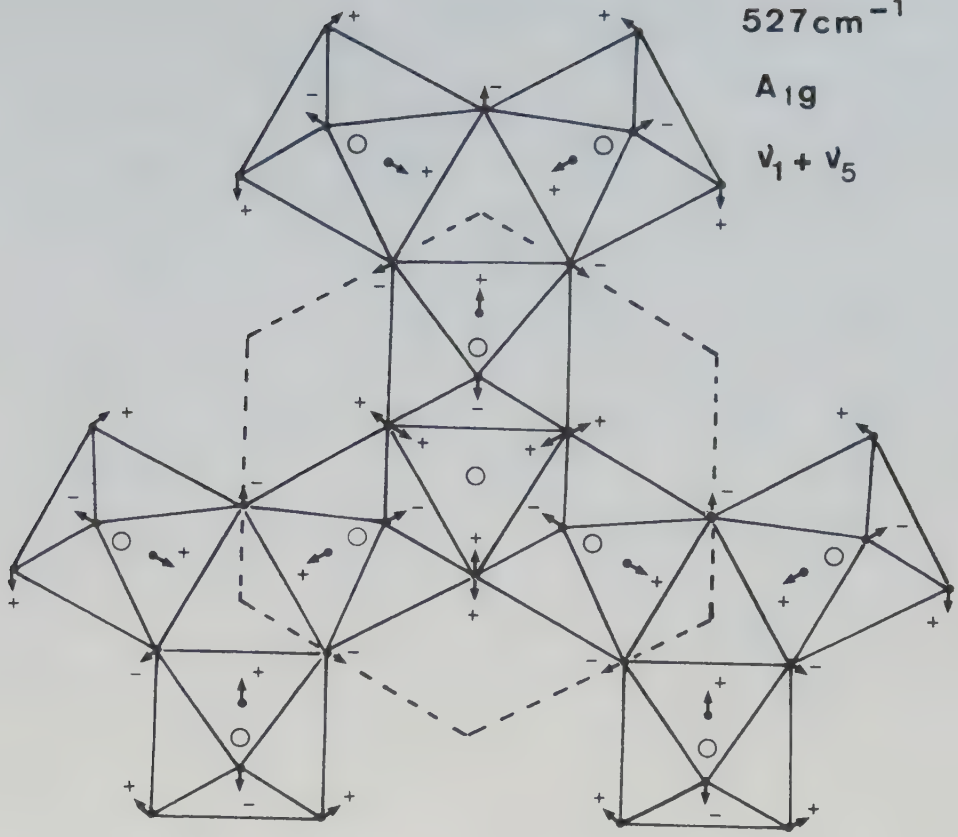


Tableau III-10-a



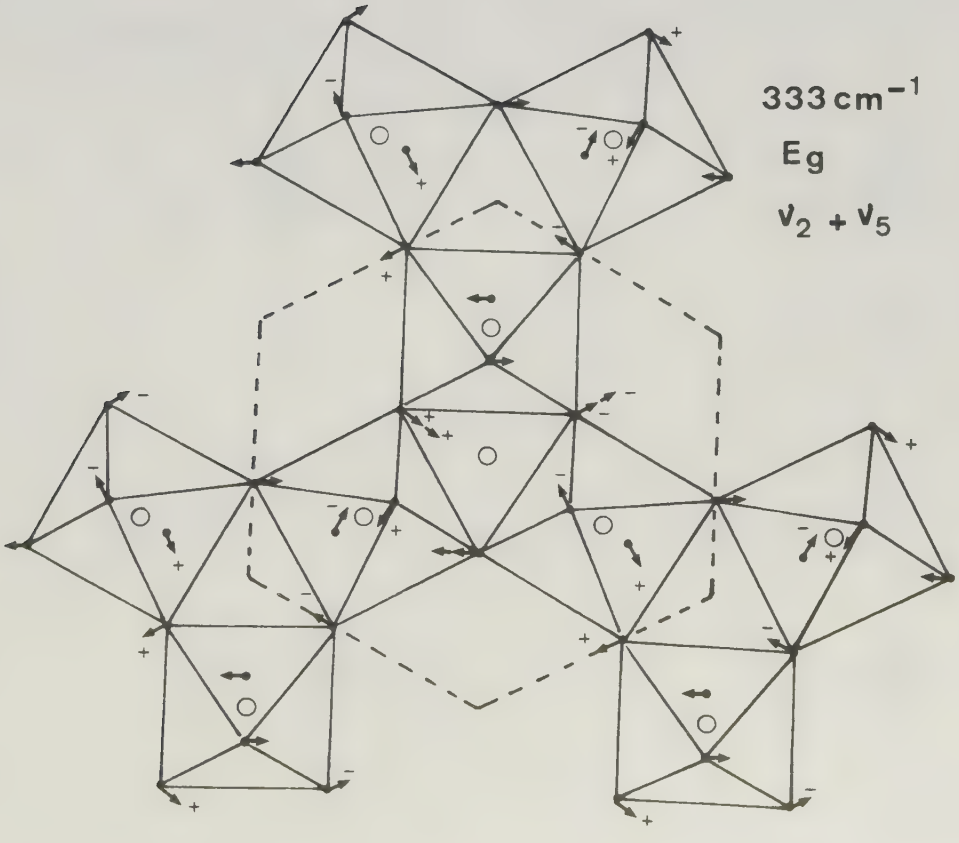
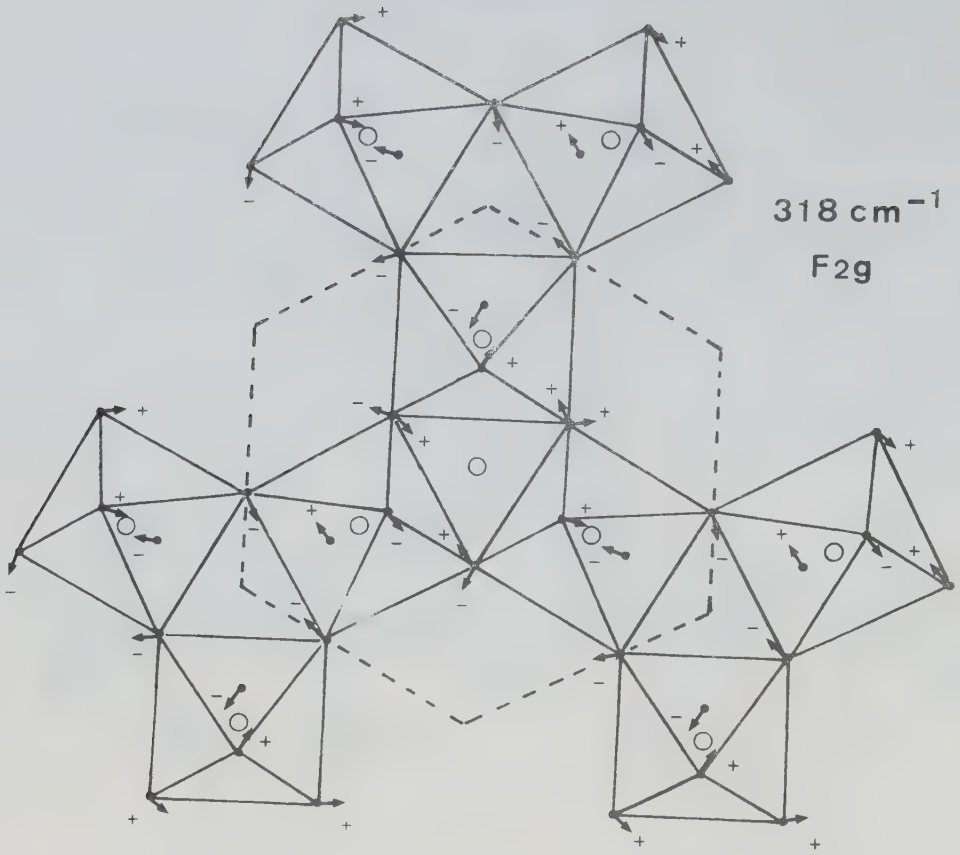
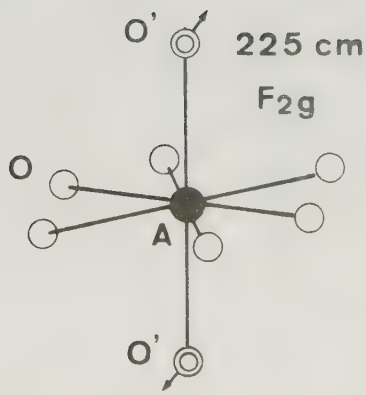
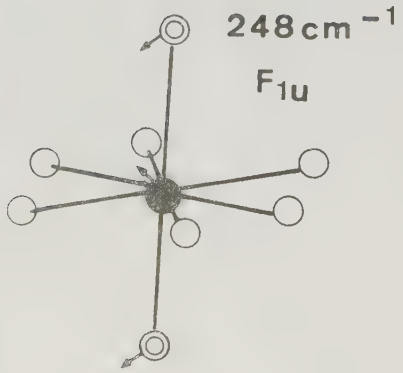
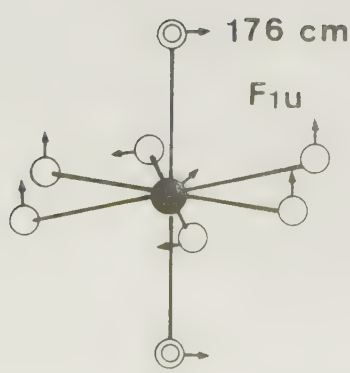


Tableau III-10-b : Modes normaux de vibration dans le pyrochlore.









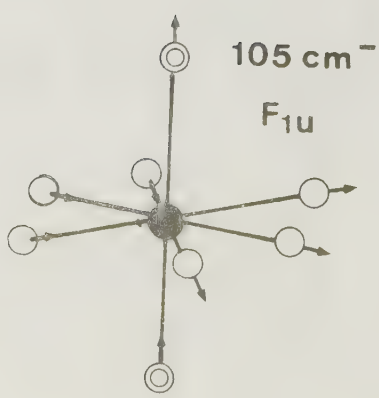
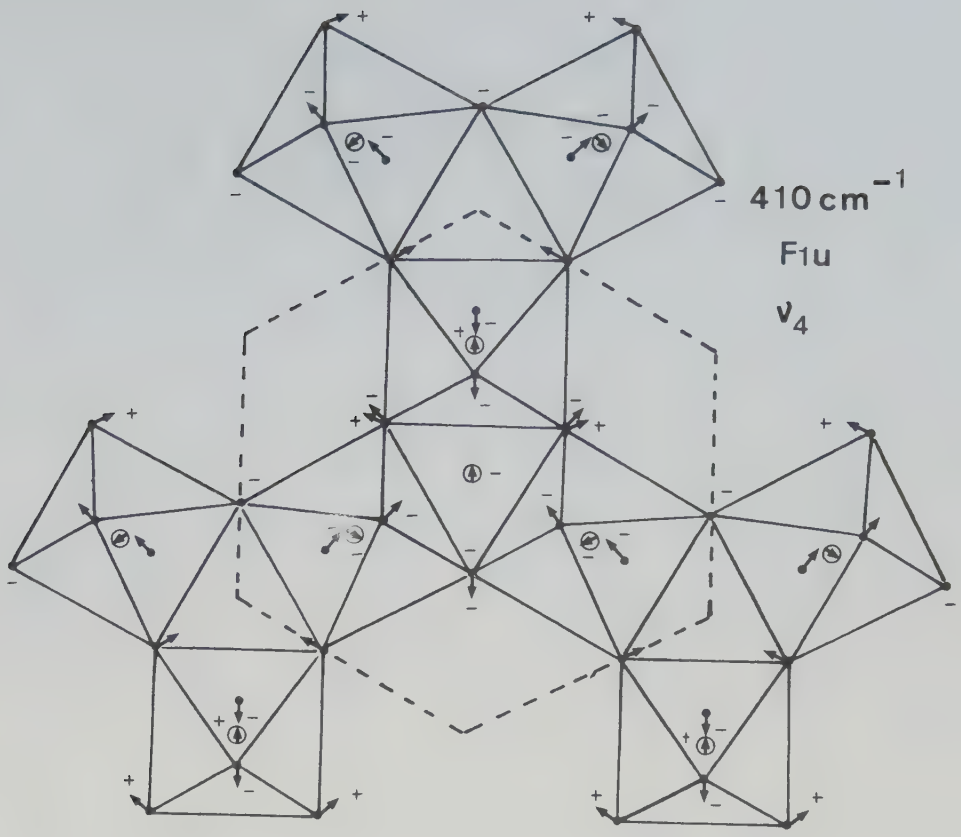


Tableau III-10-c



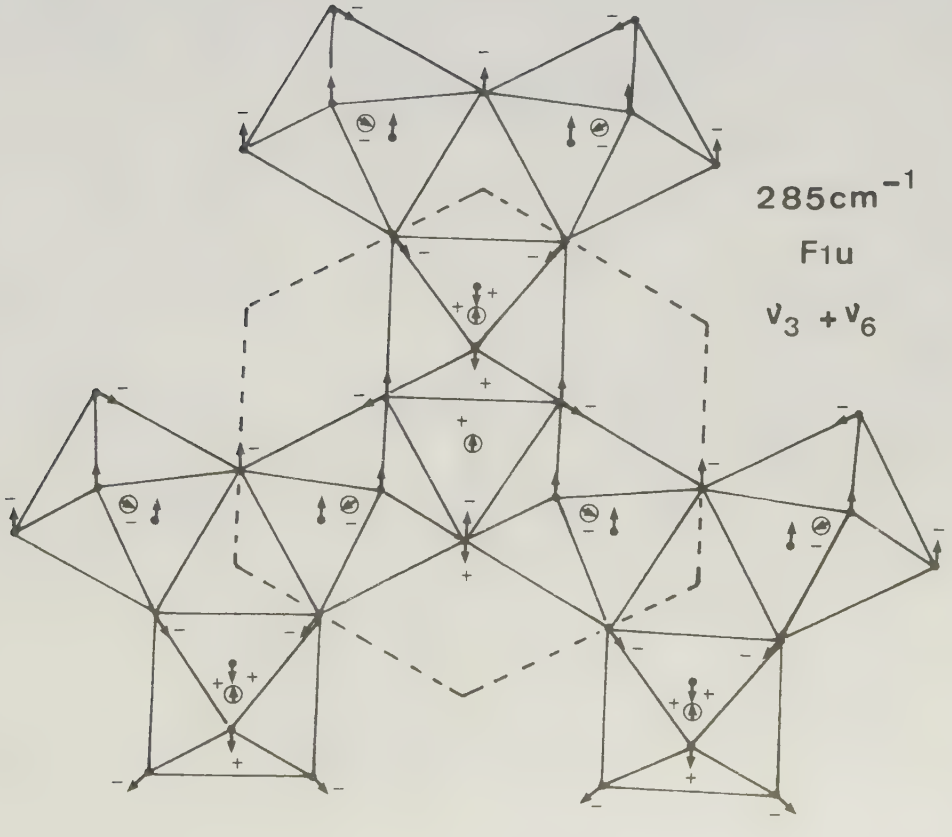
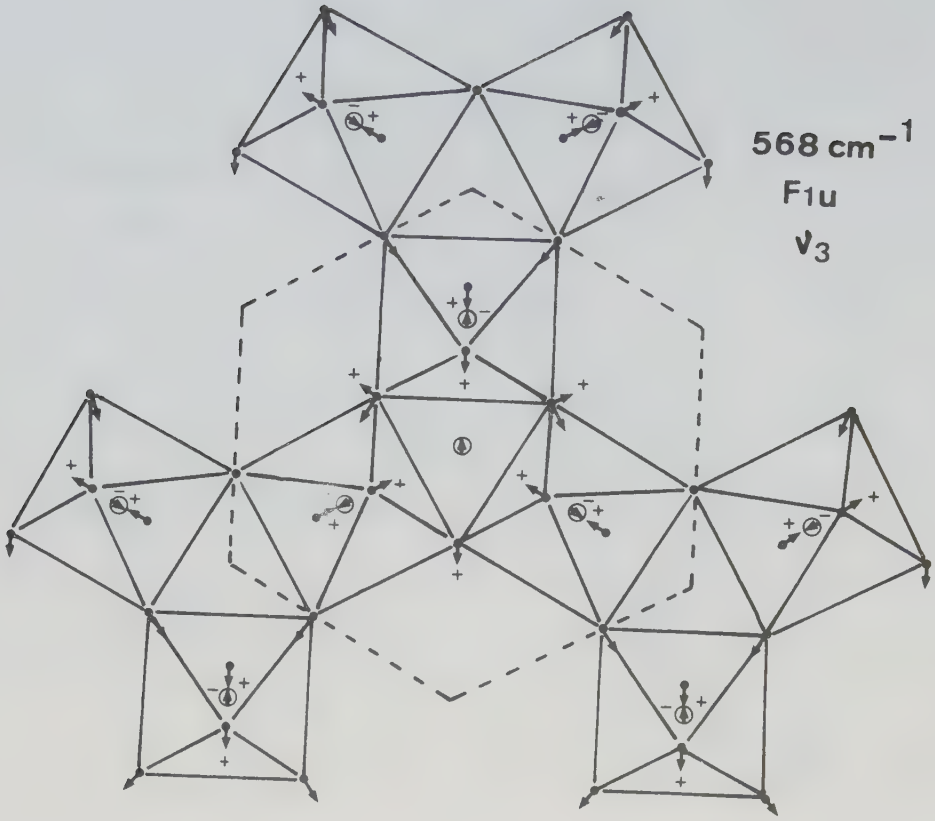


Tableau III-10-d : Modes normaux de vibration dans le pyrochlore.



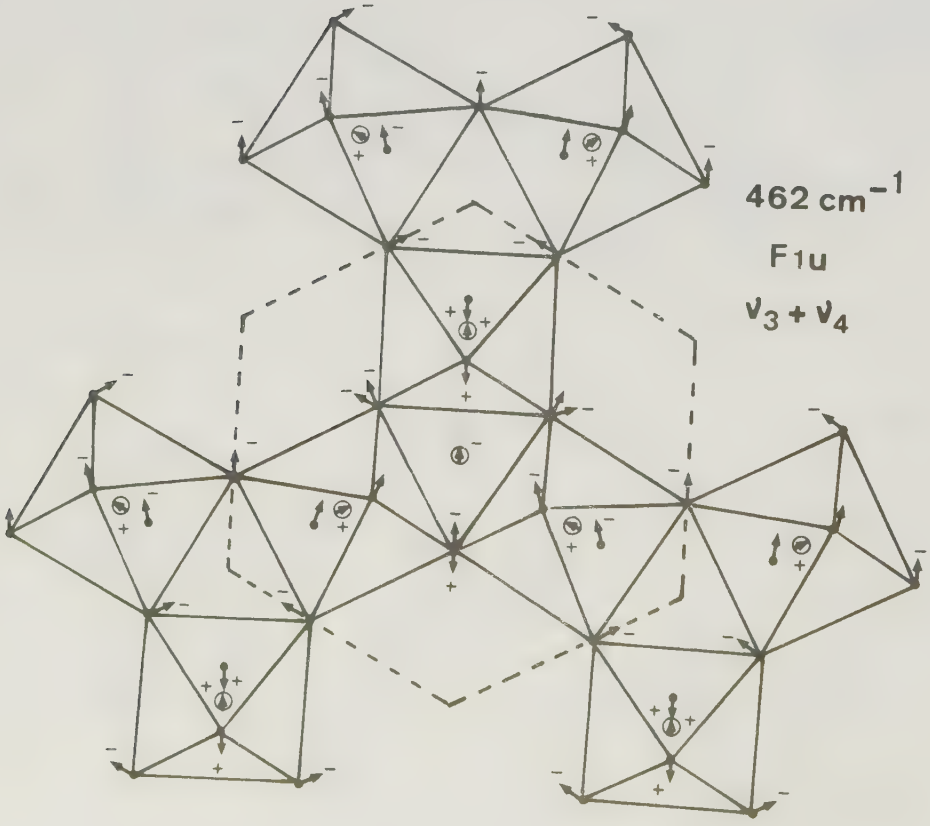


Tableau III-10-e : Modes normaux de vibration dans le pyrochlore.

TABLEAU III-11

$Sm_2Ti_2O_7$			$Gd_2Ti_2O_7$			$Yb_2Ti_2O_7$			mode
I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	Oh
550	553	554	550	557	558	570	572	573	Flu
444	453	454	444	453	453	450	463	465	Flu
400	391	395	400	391	397	400	396	404	Flu
285	270	271	285	273	275	270	274	273	Flu
240	237	241	240	237	241	235	236	241	Flu
140	144	145	140	143	143	136	141	140	Flu
80	72	81	78	69	79	75	68	78	Flu
Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	
580	578	588	580	582	592	590	581	590	F2g
515	521	515	515	525	519	525	530	524	F2g
515	498	-	515	508	-	525	506	-	A1g
n.o	-	348	n.o	-	347	n.o	-	350	Eg
317	330	328	317	327	326	317	333	332	F2g
215-225	225	230	215-227	226	232	205-220	226	232	F2g
$r = \frac{\sum (F_{obs} - F_{calc})}{\sum F_{obs}}$ $r = 2\ \%$			$r = 1,9\ \%$			$r = 1,9\ \%$			

Comparaison des fréquences observées et calculées pour les composés $Sm_2Ti_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$ et $Yb_2Ti_2O_7$.

III-4 - Résultats obtenus pour les zirconates et hafnates de lanthane et néodyme

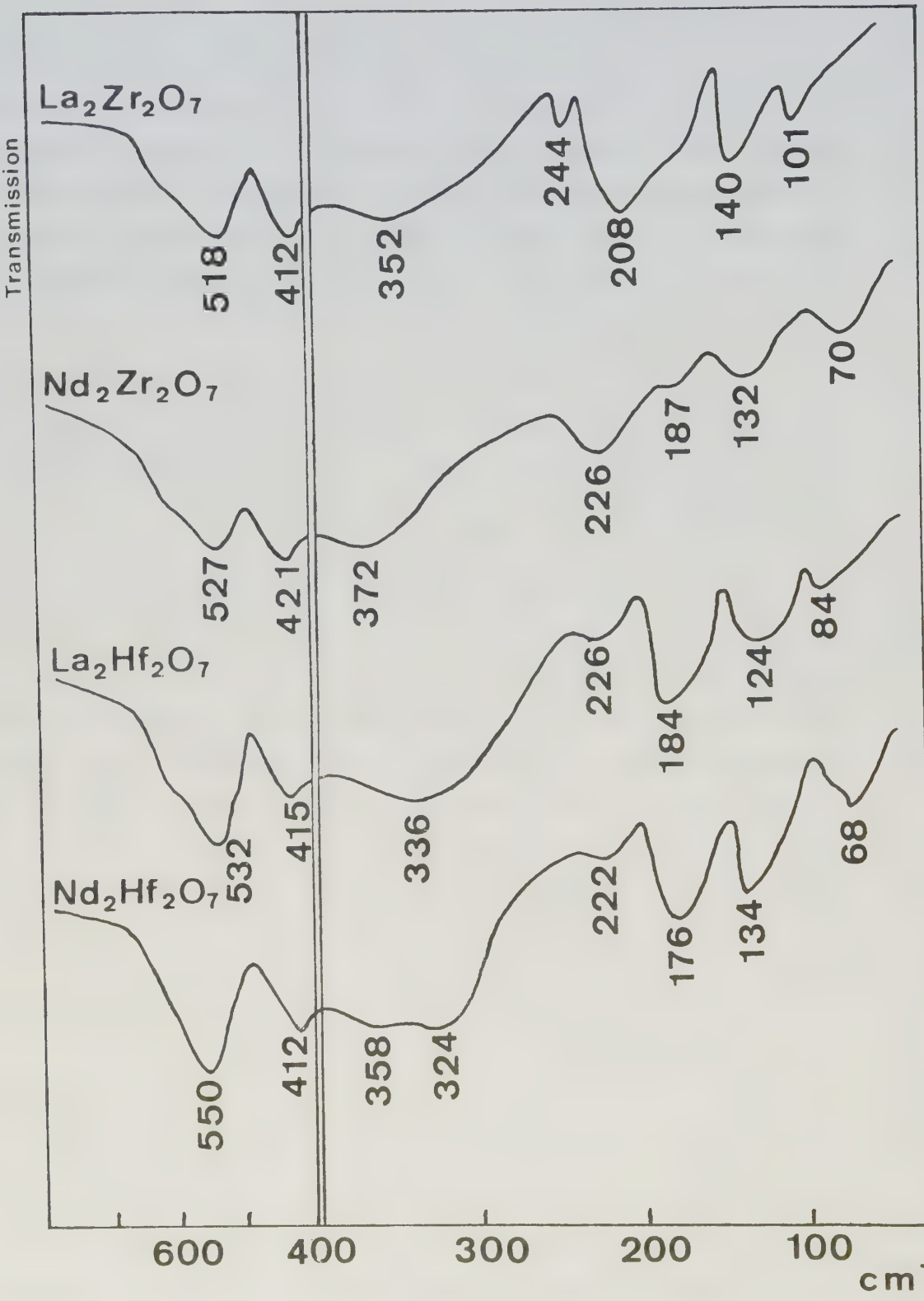
Les zirconates $La_2Zr_2O_7$ et $Nd_2Zr_2O_7$, étudiés cristallographiquement par PEREZ Y JORBA (17, 18) sont les seuls à présenter une structure pyrochlore bien ordonnée. Les autres zirconates sont formés de microdomaines pyrochlore et fluorite, les domaines apparentés à ce deuxième type devenant prépondérants à partir du zirconate de gadolinium (17, 19). Les hafnates sont considérés comme isostructuraux des zirconates (20, 21).

Les spectres vibrationnels de ces produits ont été publiés par divers auteurs (17, 20, 24). Nous avons travaillé à partir des spectres infra-rouge et Raman les plus complets donnés par GUNDOVIN et coll (20, figures III-12 et III-13).

Nous avons pu affiner les constantes de force de façon à obtenir une erreur moyenne de 1,9 % pour $La_2Zr_2O_7$ et 2,4 % pour les autres composés (Tableaux III-14 et III-15). La distribution d'énergie potentielle pour $La_2Zr_2O_7$ est présentée dans le tableau III-14. Les constantes de force (tableau III-16) des liaisons Hf-O sont légèrement supérieures à celles des liaisons Zr-O. Le rapport $\frac{f(Zr-O)}{f(Hf-O)} = 0,94$ est à rapprocher des valeurs $\frac{f(Tc - X)}{f(Re - X)} = 0,80$, $\frac{f(Mo-X)}{f(W - X)} = 0,89$, $\frac{f(Nb-O)}{f(Ta-O)} = 0,91$ (27, 28, 29) pour des composés voisins et des liaisons du même type.

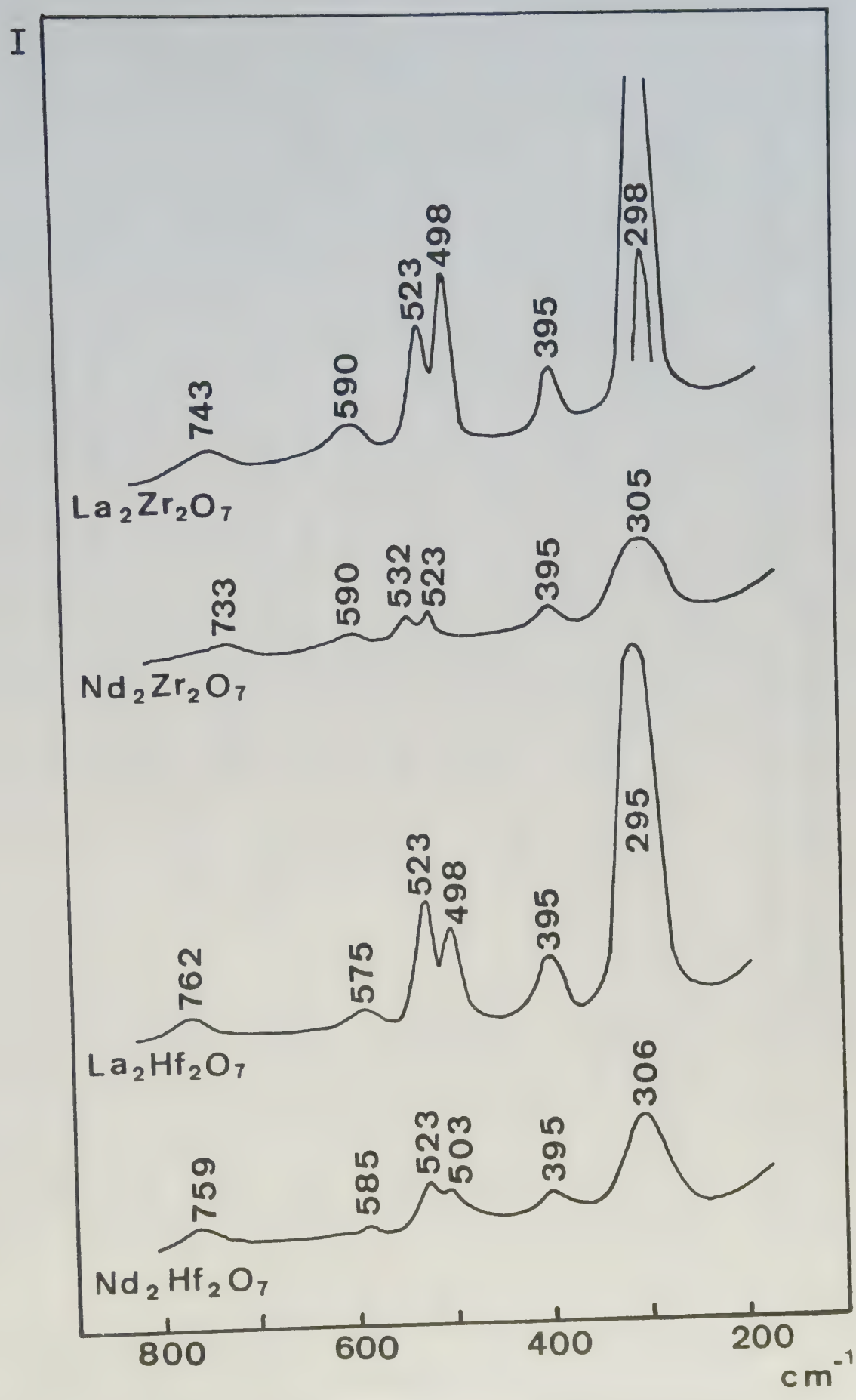
Les constantes de déformation angulaire (B-O-B) sont proches de celles obtenues pour les titanates.

En ce qui concerne les constantes de force des liaisons A-O et A-O', on obtient des valeurs, toutes proches de 0,25 N/cm. Tout se passe comme si le cation A s'entourait d'un champ de force régulier. Ceci est en contradiction avec la différence de longueur des liaisons. Vu la faiblesse du champ de force dans le réseau des tétraèdres A_4O', il n'est pas responsable de la rigidité de la structure. A partir de $Nd_2Zr_2O_7$ il y a concurrence à l'intérieur du même matériau, entre la structure pyrochlore et fluorite (17) ; les contraintes stériques pesant de plus en plus sur les liaisons des octaèdres B-O (et les angles) favorisent l'obtention de l'autre structure.



Spectres d'absorption infra-rouge des zirconates et hafnates étudiés d'après GUNDOVIN et al (20).

Figure III-12



Spectres de diffusion Raman d'après GUNDOVIN et al(20) des zirconates et hafnates pyrochlores étudiés.

Figure III-13

Comparaison des fréquences calculées et observées

Distribution d'énergie potentielle pour $La_2Zr_2O_7$ -(seules les contributions supérieures à 9 % sont mentionnées ici).

Fréquences observées		Fréquences calculées				Distribution d'énergie potentielle
Raman	Infra-rouge	A1g	Eg	F2g A1g	F2g Eg	F1u A2u	F1u Eu	
590				591	586			66 d + 14 a + 12 a'
523				534	534			41 a + 33 a' + 9 d*
	518					519	520	86 d
498		490						20 d + 44 a + 37 a' + 10 D
	412					409	409	22 d + 48 a + 15 D
395			405					46 d + 14 a + 11 a' + 16 D
	352					356	353	66 a' + 22 D - 10 a°
298				307	305			62 d + 10 a + 24 D - 20 d*
	244					250	258	58 D' + 40 b'
n.o				238	246			56 D' + 40 b'
	208					216	203	33 d + 57 a' + 11 D
	140					137	134	22 a' + 29 D + 36 b - 10 a°
	101					82	93	12 D + 13 b + 9 D' + 52 b'

$$\frac{\sum Fo - Fc}{\sum Fo} = 1,9\ \%$$

TABLEAU III-14

$Nd_2Zr_2O_7$			$La_2Hf_2O_7$			$Nd_2Hf_2O_7$			mode
I.R. cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R. cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R. cm^{-1}	A_{2u}	E_u	Oh
527	522	522	532	534	535	550	555	556	F_{1u}
421	409	412	415	410	415	412	411	418	F_{1u}
372	358	353	336	345	352	358	365	365	F_{1u}
226	229	232	226	234	241	222	222	227	F_{1u}
187	207	201	184	165	160	176	165	164	F_{1u}
132	132	130	124	117	116	134	122	119	F_{1u}
70	66	75	84	73	82	68	67	76	F_{1u}
Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman	A_{1g}	E_g	
590	592	587	575	577	573	585	589	585	F_{2g}
532	545	541	523	528	529	523	540	539	F_{2g}
523	488	-	498	486	-	503	481	-	A_{1g}
395	-	405	395	-	400	395	-	407	E_g
305	312	308	295	301	300	306	312	311	F_{2g}
n.o	216	216	n.o	223	231	n.o	211	217	F_{2g}
$r=\frac{\sum(F_{obs}-F_{calc})}{\sum F_{obs}}$ r=2,7%			r=2,4%			r=2,5%			

Comparaison entre les fréquences calculées et observées pour $Nd_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Nd_2Hf_2O_7$.

TABLEAU III-15

TABLEAU III-16

Valeurs des constantes de force des zirconates et hafnates de lanthane et néodyme.

Ctes de force et longueurs	$La_2Zr_2O_7$	$Nd_2Zr_2O_7$	$La_2Hf_2O_7$	$Nd_2Hf_2O_7$
d	1,50	1,52	1,57	1,64
d°	0,39	0,37	0,23	0,22
d*	-0,29	-0,27	-0,27	-0,27
a	1,24	1,24	1,32	1,24
a'	0,96	0,98	0,92	0,98
a moy.	1,10	1,11	1,12	1,11
a°	0,17	0,18	0,14	0,15
D	0,26	0,24	0,26	0,26
b	0,23	0,22	0,17	0,26
D'	0,24	0,25	0,21	0,22
b'	0,23	0,09	0,20	0,13
masse (A)[11]	138,91	144,24	138,91	144,24
rayon (A)[12]	0,118	0,112	0,118	0,112
a (maille)	1,0797	1,0650	1,0776	1,0630
u(48f)	0,329	0,334	0,330	0,334
référence	(17)	(17)	(23)	(23)
longueur B-O	0,2096	0,2084	0,2092	0,2087
longueur A-O	0,2656	0,2583	0,2644	0,2580
longueur A-O'	0,2338	0,2306	0,2334	0,2304

Les distances sont données en nanomètres , les constantes de force sont données en N/cm.

III-5 - Résultats obtenus pour les stannates de lanthanide et d'yttrium.

Tous les stannates de terre rare ainsi que celui d'yttrium appartiennent à la structure pyrochlore et en forment ainsi la plus longue série (30). Nous avons étudié des composés échelonnés dans la série des lanthanides : $La_2Sn_2O_7$, $Sm_2Sn_2O_7$, $Gd_2Sn_2O_7$, $Yb_2Sn_2O_7$, $Lu_2Sn_2O_7$, et $Y_2Sn_2O_7$ qui se se distingue par la masse plus faible de l'yttrium.

L'affinement des fréquences à partir des spectres obtenus (figures III-17 et III-18) a convergé jusqu'à une erreur moyenne de 1,9 % (tableau III-19 et III-20). Nous donnons dans le tableau III-19 la distribution d'énergie potentielle pour $Y_2Sn_2O_7$, et l'ensemble des constantes de force dans le tableau III-21.

Si l'on reporte les fréquences et les constantes de force en fonction du rayon ionique (12) du cation A (figure III-22), on voit que les fréquences et les constantes d'élongation du réseau B-O varient fortement en sens inverse du rayon ionique et donc de la longueur de la liaison B-O. Par contre les fréquences et les constantes d'élongation du

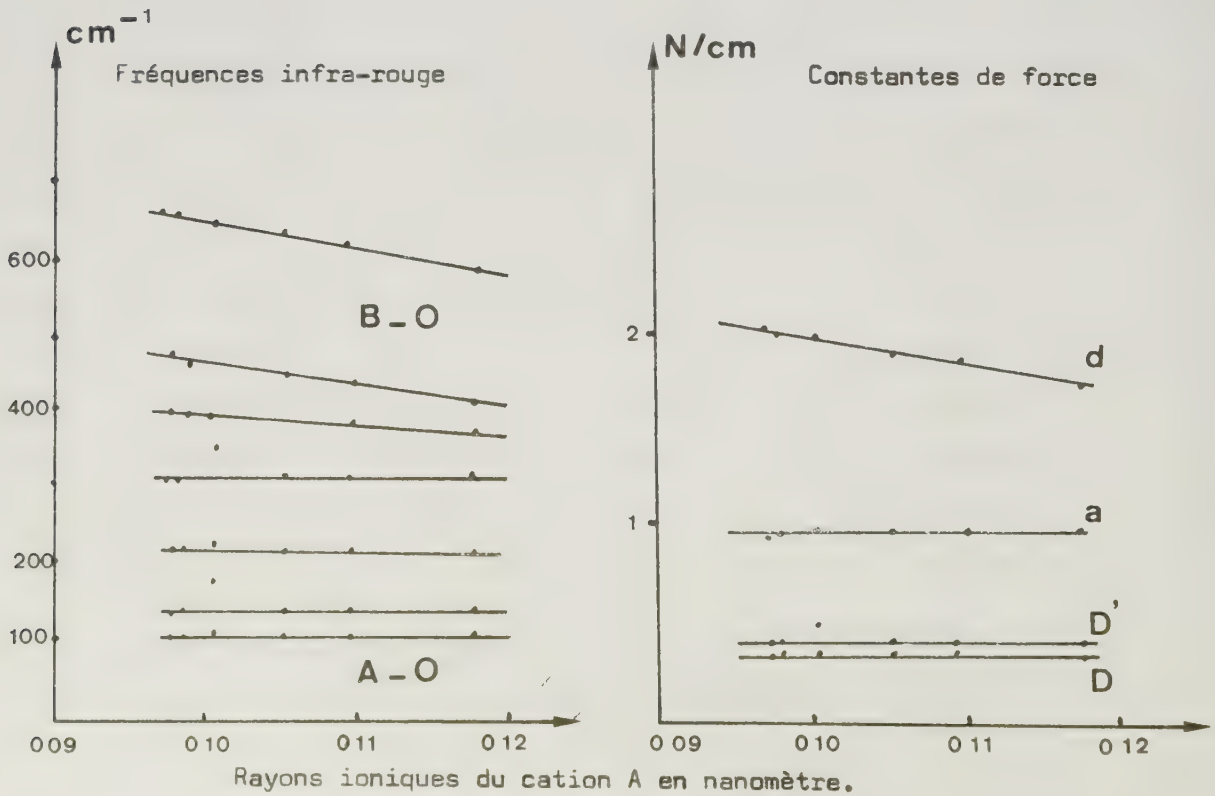


Figure III-22- Evolution des fréquences d'absorption infra-rouge et des constantes de force en fonction du rayon ionique du cation A.

réseau A-O' sont presque constantes et donc ne sont pas liées à la longueur des liaisons A-O ou A-O'. Ceci a été également noté par SAINE (32) dans les gallates et aluminates de terre rare de structure grenat.
Les liaisons plus covalentes et rigides Sn-O qui soutiennent la structure, ont des constantes de force d'élongation beaucoup plus variables avec la longueur des liaisons que celles plus ioniques A-O et A-O'.

Lorsqu'on regarde les résultats pour $Y_2Sn_2O_7$, les fréquences et constantes liées à l'yttrium sont plus élevées. Ceci montre l'influence de la masse du cation A qui était beaucoup moins évidente dans la série des titanates qui présentent un champ de force plus faible.

Par rapport aux autres composés de structure pyrochlore étudiés, on remarque que :

- l'ensemble des constantes d'élongation sont fortes aussi bien pour les liaisons B-O que les liaisons A-O.
- les spectres présentent des raies particulièrement bien résolues.

Ceci suggère que la structure des stannates est proche de la structure pyrochlore idéale. Certainement le rapport des rayons ioniques et les caractéristiques physico-chimiques des cations A et B favorisent la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$, ce qui explique que tous les stannates de lanthanide et d'yttrium cristallisent dans cette structure.

Toutefois, le spectre infra-rouge de $La_2Sn_2O_7$, composé limite, présente sur les bandes de hautes fréquences des épaulements (635 cm^{-1} et 465 cm^{-1}) que l'on ne peut pas prendre en compte dans les calculs ce qui montre des distorsions dans les octaèdres.

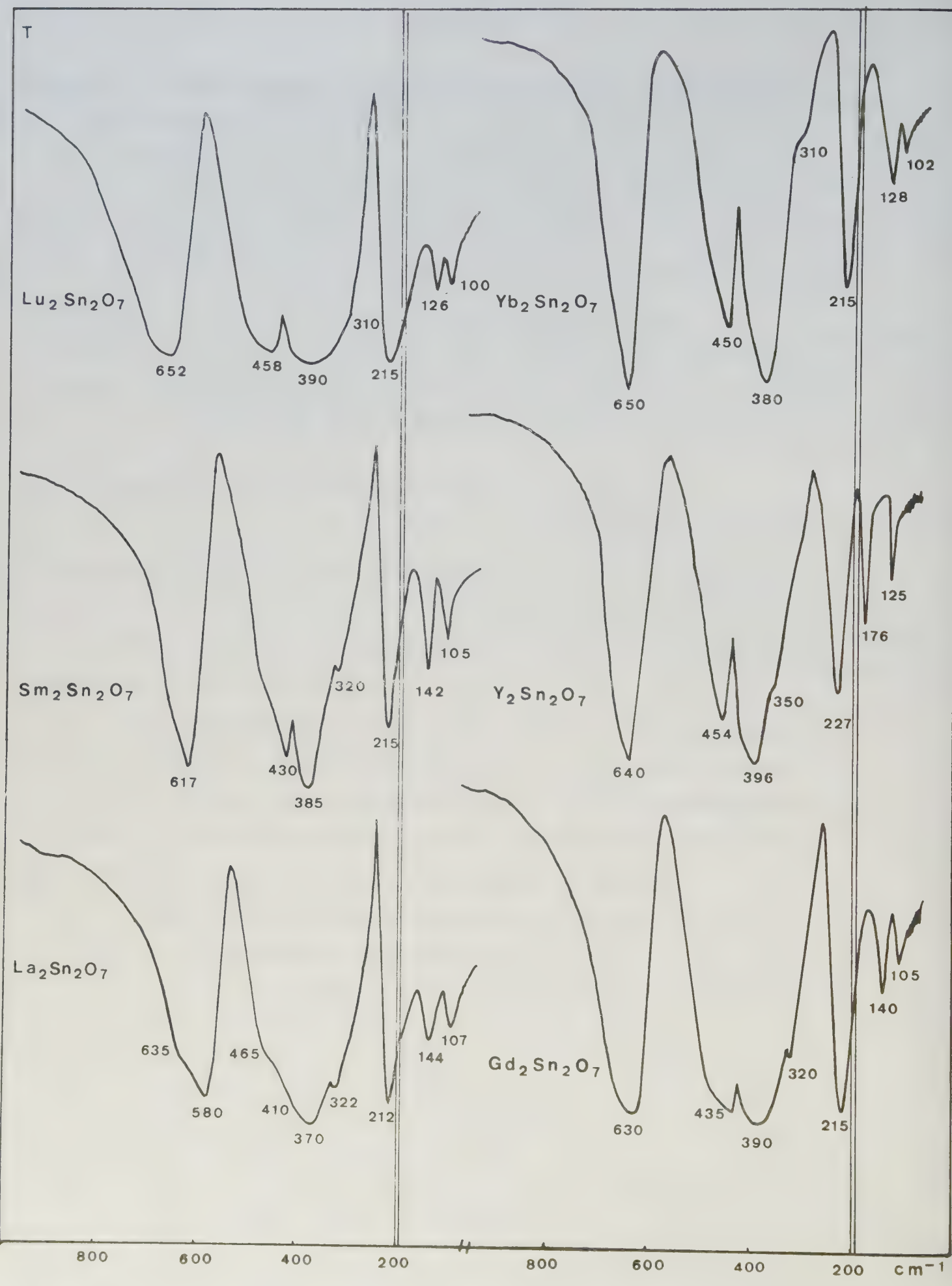


Figure III-17 - Spectres d'absorption infra-rouge de six stannates de structure pyrochlore

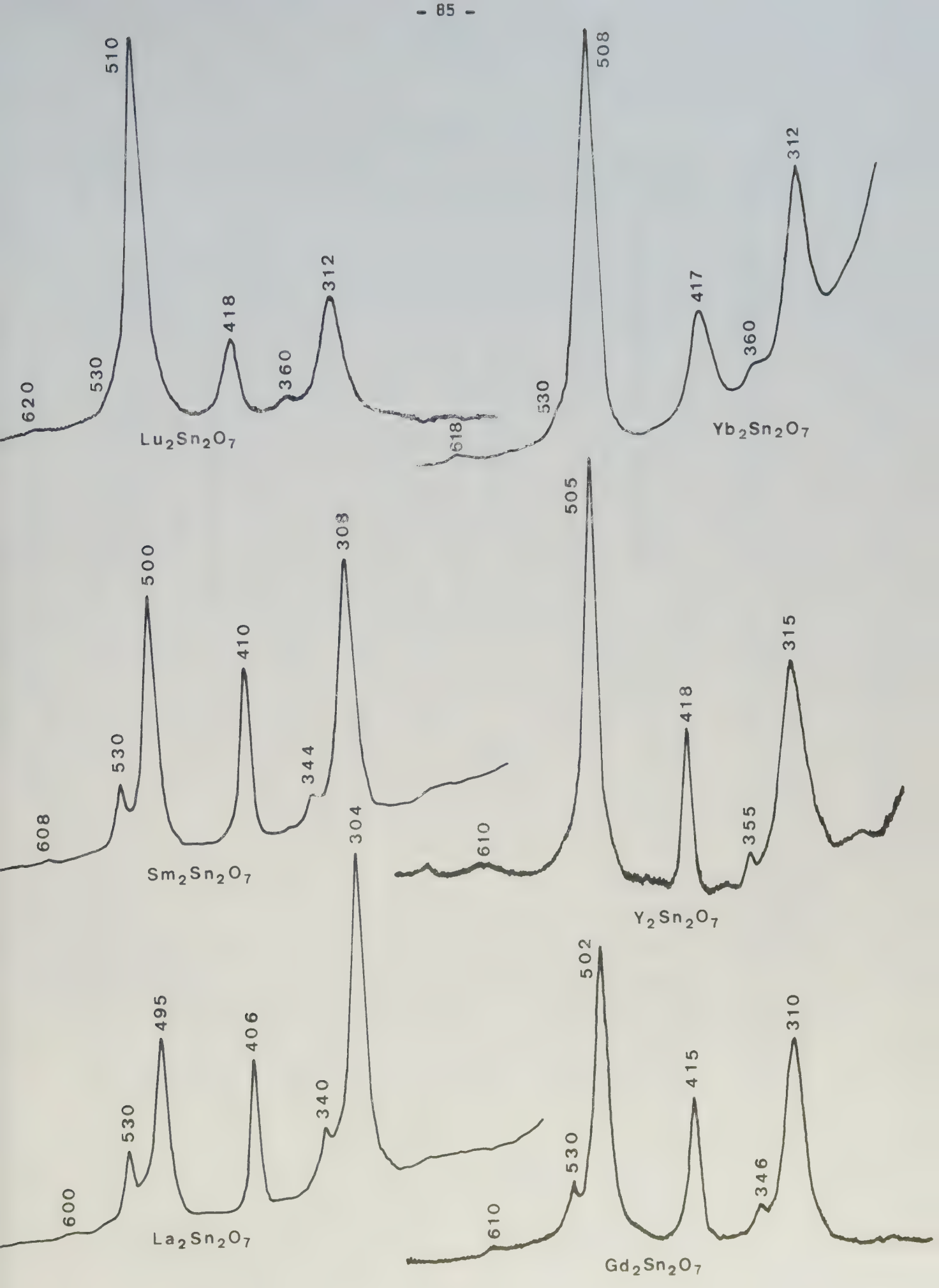


Figure III-18 - Spectres de diffusion Raman de six stannates de structure pyrochlore.

TABLEAU III -19

Comparaison des fréquences calculées et observées

Distribution d'énergie potentielle pour $Y_2Sn_2O_7$ -(seules les contributions supérieures à 9 % sont mentionnés ici).

Fréquences observées		Fréquences calculées						Distribution d'énergie potentielle
Raman	Infra-rouge			F2g		F1u		
		A1g	Eg	A1g	Eg	A2u	Eu	
	640					636	636	88 d
610				612	614			79 d
530				528	539			37 a + 36 a' + 13 D
505		497						32 d + 28 a + 27 a' + 12 D
	454					464	462	56 d + 22 a + 14 D
418			428					52d + 9a + 9a' + 17D
	396					402	403	52 a' + 24 D
355				367	370			30 d + 22 D + 10 D' + 15 b'
	350					343	355	54 D' + 33 b'
315				317	325			10 a + 10 a' + 12 D + 35 D' + 19 b'
	227					214	218	26 d + 46 a' + 21 D
	176					175	173	10 D + 15 b + 22 D' + 12 b'
	125					123	125	10 D + 15 b + 33 b'

$$\frac{\sum (Fo - Fc)}{\sum Fo} = 1,7\ \%$$

TABLEAU III -21

Valeur des constantes de force des stannates de lanthanides et d'yttrium

Ctes de force et longueurs	$La_2Sn_2O_7$	$Sm_2Sn_2O_7$	$Gd_2Sn_2O_7$	$Y_2Sn_2O_7$	$Yb_2Sn_2O_7$	$Lu_2Sn_2O_7$
d	1,73	1,86	1,90	1,96	1,99	2,04
d°	0,25	0,14	0,12	0,10	0,08	0,06
d^*	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18
a	0,97	0,96	0,96	0,97	0,96	0,95
a'	0,95	0,94	0,94	0,94	0,92	0,92
a moy.	0,96	0,95	0,95	0,96	0,94	0,935
a°	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09
D	0,32	0,31	0,31	0,34	0,29	0,29
b	0,26	0,26	0,26	0,26	0,22	0,22
D'	0,37	0,38	0,38	0,44	0,38	0,37
b'	0,37	0,38	0,38	0,40	0,38	0,37
masse (A)[11]	138,91	150,35	157,25	88,905	173,04	174,97
rayon (A)[12]	0,118	0,109	0,106	0,1015	0,098	0,097
a (maille)	1,0702	1,0508	1,0460	1,0372	1,0306	1,0293
u (48 f)	0,328	0,333	0,334	0,338	0,340	0,340
référence	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)	(30)
longueur B-O	0,2068	0,2052	0,2047	0,2047	0,2044	0,2041
longueur A-O	0,2640	0,2555	0,2537	0,2487	0,2457	0,2454
longueur A-O'	0,2317	0,2275	0,2265	0,2246	0,2231	0,2229

Les distances sont données en nanomètres. Les constantes de force sont données en N/cm.

$La_2Sn_2O_7$			$Sm_2Sn_2O_7$			$Gd_2Sn_2O_7$			mode Oh
I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	
580	582	583	617	618	619	630	628	629	F_{1u}
410	420	419	430	443	442	435	449	447	F_{1u}
370	377	377	385	386	387	387	388	389	F_{1u}
322	312	323	320	317	329	320	317	329	F_{1u}
212	215	199	215	218	203	215	220	202	F_{1u}
144	143	144	142	141	142	140	140	140	F_{1u}
107	97	104	105	98	102	105	96	101	F_{1u}
Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	
600	606	608	608	607	609	610	610	612	F_{2g}
530	520	526	530	522	528	530	524	530	F_{2g}
495	490	-	500	486	-	502	488	-	A_{1g}
406	-	406	410	-	413	415	-	415	E_g
340	348	350	344	355	356	346	357	358	F_{2g}
304	297	306	308	302	311	310	303	313	F_{2g}
$r = \frac{(F_{obs} - F_{calc})}{F_{obs}}$ $r = 1,9\ \%$			$r = 1,7\ \%$			$r = 1,6\ \%$			

Comparaison entre les fréquences calculées et observées pour $La_2Sn_2O_7$, $Sm_2Sn_2O_7$ et $Gd_2Sn_2O_7$.

TABLEAU III-20

$Yb_2Sn_2O_7$			$Lu_2Sn_2O_7$			mode Oh
I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	
650	646	647	652	651	651	F_{1u}
450	457	455	458	467	365	F_{1u}
390	387	388	390	391	390	F_{1u}
310	316	331	310	313	326	F_{1u}
215	223	202	215	216	201	F_{1u}
128	131	132	126	130	131	F_{1u}
102	93	96	100	93	95	F_{1u}
Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	
618	613	616	620	615	614	F_{2g}
530	527	532	530	530	533	F_{2g}
508	491	-	510	494	-	A_{1g}
417	-	417	418	-	424	E_g
360	357	359	360	366	364	F_{2g}
312	304	312	312	301	311	F_{2g}
r = 1,5 %			r = 1,6 %			

Comparaison entre les fréquences calculées et observées pour $Yb_2Sn_2O_7$ et $Lu_2Sn_2O_7$.

TABLEAU III-20 (suite)

III-6 - Comparaison des résultats obtenus pour tous les composés d'yttrium et de lanthanide étudiés.

Nous allons comparer les champs de force des différents composés suivant la nature des cations A et B, puis nous essayerons de relier nos résultats spectroscopiques aux données structurales.

III-6-a - Comparaison des champs de force

Nous remarquons tout d'abord que nous avons toujours un réseau B-O beaucoup plus rigide, avec des constantes d'élongation et de déformation fortes, et un réseau A-O aux valeurs de constantes de force nettement plus faibles. Ceci provient du fait que les liaisons B-O dans le réseau tridimensionnel formé par les octaèdres sont à caractère plus fortement covalent et présentent une plus grande rigidité que celles A-O et A-O' que l'on trouve dans le réseau des tétraèdres.

Les constantes de force d'élongation ne sont pas liées de façon simple à la longueur de la liaison mais peuvent varier beaucoup avec la nature de cette liaison et son importance dans l'architecture de la structure.

Par exemple, dans les stannates, d croît de façon sensible lorsque la longueur Sn-O diminue mais ceci ne se retrouve pas avec D et D'.

Dans la structure pyrochlore, c'est en effet l'enchainement des octaèdres qui supporte l'édifice, le deuxième réseau pouvant être largement lacunaire comme nous le verrons dans le chapitre IV.

Si l'on regarde les constantes d trouvées pour les titanates, zirconates et hafnates, on voit qu'elles diminuent régulièrement de l'hafnium au titane qui se situent dans une même colonne du tableau périodique. Les rapports trouvés sont :

$$\frac{fd\ Ti}{fd\ Zr} = 0,80 \qquad \frac{fd\ Zr}{fd\ Hf} = 0,94$$

Les constantes d trouvées dans les stannates sont nettement plus élevées. Ceci est dû à l'électronégativité plus forte de l'étain (1,8 : 33) que celle

du titane et zirconium (1, 4) ou hafnium (1, 3).

Les constantes de déformation des angles O-B-O, du même ordre de grandeur dans tous les composés, sont fortes. Ces constantes sont caractéristiques de l'agencement spatial des octaèdres et très peu des cations considérés. La constante élevée rencontrée peut être due aux larges lacunes laissées par le réseau BO_6.

En ce qui concerne D et D' :

A l'intérieur d'une même famille, elles ont des valeurs constantes qui augmentent des titanates aux zirconates et hafnates (tableau III-18) et sont beaucoup plus fortes dans les stannates - Ceci n'est pas en rapport avec la longueur des liaisons mais avec :

- la nature du cation B : Lorsque le cation B développe des constantes de force élevées dans le réseau des octaèdres, il impose un champ plus élevé pour l'ensemble du cristal, ce qui est le cas pour l'étain à cause de sa forte électronégativité. Ces résultats ont été retrouvés dans la structure trirutile (8).
- la stabilité de la structure : un champ de force plus élevé dans l'ensemble du cristal se retrouve lorsque la structure considérée est largement obtenue, ce qui est le cas des stannates de lanthanides. Ceci a été retrouvé par SAINE (32), avec les gallates et aluminates de lanthanide de structure pérovskite.

Comparons maintenant les liaisons D et D' dans une même structure : d'après leurs longueurs respectives et leur environnement chimique, on s'attendait à trouver une constante de force nettement plus élevée pour D'. Or cette différence entre les constantes de force D et D' est faible dans les stannates et encore plus dans les titanates, zirconates et hafnates.

III-6-b - Aspect structural

Si les spectres des stannates présentent des raies bien résolues et le nombre de raies théoriquement attendu, il n'en est pas de même pour les autres familles :

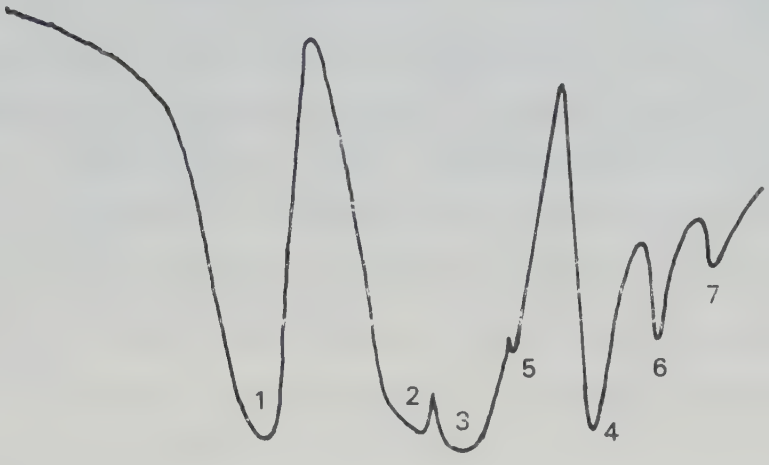
- Dans les zirconates et hafnates, on note, pour les spectres Raman des raies larges et diminuant d'intensité à partir du néodyme, et pour le spectre infra-rouge, non seulement des bandes très larges, mais présentant des profils différents d'un spectre à l'autre. Tout ceci provient sûrement du désordre partiel de ces structures pour lesquelles la structure fluorine se forme concurentiellement à la structure pyrochlore (17).

- Pour les titanates, considérés dans la littérature comme pyrochlores ordonnés, les spectres présentent des raies, principalement en basse fréquences interdites dans la symétrie Oh-. La raie Raman à 220 cm^{-1} est dédoublée ainsi que les raies en basses fréquences infra-rouge ; de plus quelques raies Raman supplémentaires apparaissent vers 100 cm^{-1}. Ces raies concernent le réseau A_4O qui s'écarte certainement de la symétrie cubique : soit le cation A se déplace dans sa cavité autour de la position 16 d, soit il existe une déformation au niveau des oxygènes O et O'. Nous retrouverons ce phénomène lors de l'étude des niobates et tantalates.

III-7 - Spectres types d'un composé $A_2B_2O_7$ de structure pyrochlore

III-7-a - Spectre d'absorption infra-rouge

Le spectre d'absorption infra-rouge d'un composé pyrochlore de formule $A_2B_2O_7$ comporte sept bandes : (figure III-22)



Spectre-type d'absorption infra-rouge d'un composé $A_2B_2O_7$ de structure pyrochlore(stannate).

Figure III-22

1) La bande de plus haute fréquence (500-800 cm^{-1}) due à plus de 90 % aux mouvements d'élongation de la liaison B-O (d), correspondant au mouvement γ_3 de l'octaèdre. Cette fréquence est liée à la longueur de la liaison, l'électronégativité du cation B et donc la rigidité de la liaison B-O. Il est possible de comparer les constantes de force d en comparant les fréquences relatives de cette première bande infra-rouge, aux corrections de masse près. Cette raie est souvent large et présente quelquefois un épaulement vers les fréquences les plus hautes.

2) La deuxième bande est dûe à la fois à des mouvements d'élongation des liaisons B-O (30 à 50 %) couplés avec des mouvements de déformation de l'angle O-B-O que nous avons appelé "a", correspondant aux angles aîgus de l'octaèdre (si u (48 f) est supérieur à 0,3125). Le plus souvent on retrouve un profil semblable pour ces deux premières bandes.

3) La troisième raie est dûe aux mouvements de déformation de l'angle O-B-O (à 60-70 %) correspondant aux angles obtus de l'octaèdre (a'). Cette bande est le plus souvent d'aspect arrondi.

4) Entre 175 et 290 cm^{-1} (pour les titanates) une bande de forte intensité et de profil comparable à celui de la première bande, est distribuée à 30-40 % sur d(élongation B-O) et à 30-50 % sur a' (déformation de l'angle O-B-O). Cette fréquence est très sensible à la masse de l'atome B et se situe à des fréquences d'autant plus élevées que l'atome B est léger (175 cm^{-1} pour les tantalates , 290 cm^{-1} pour les titanates).

5) Vers 200-300 cm^{-1}, on retrouve une raie dûe aux mouvements des liaisons A-O' ($\simeq$ 60 %) couplés aux mouvements de déformation de l'angle O-A-O'. Cette bande est de plus faible intensité et sa fréquence n'évolue pas de façon comparable à celle des autres raies : cette bande est en général la quatrième du spectre en partant des hautes fréquences mais elle devient la cinquième pour les titanates.

6) et 7) Deux bandes en basses fréquences (120 - 180 cm^{-1} et 20-105 cm^{-1}) sont dûes de façon prédominante aux mouvements des liaisons A-O (D) et déformation des angles O-A-O (b). Ces raies sont liées de façon sensible à la masse de l'atome A et aux forces reliant les deux réseaux $\left[B_2O_6\right]_n$ et $\left[A_4O'_2\right]_n$

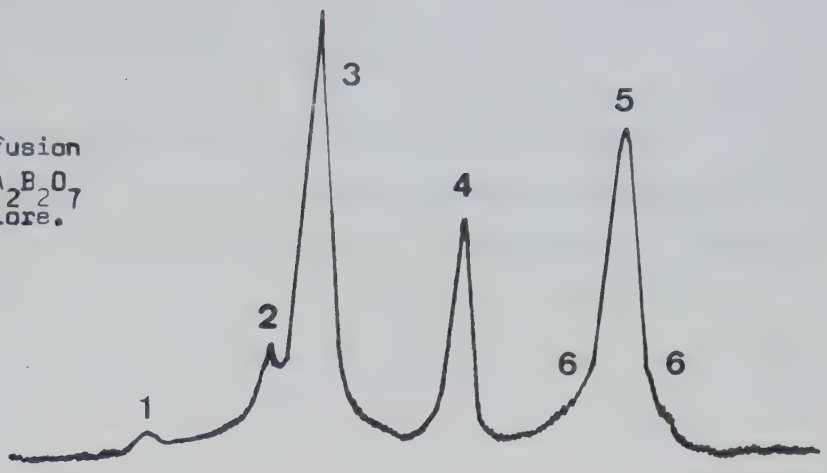
En conclusion, le spectre d'absorption infra-rouge d'un composé pyrochlore est formé de quatre bandes (les trois plus hautes fréquences et une vers 200 cm^{-1}) provenant des mouvements des octaèdres BO_6), une raie de faible intensité vers 200-300 cm^{-1} représentant les mouvements des tétraèdres A_4O' et deux bandes en plus basses fréquences sur les mouvements des liaisons A-O et les angles O-A-O' liant les deux réseaux de la structure pyrochlore.

III-7-b - Spectre de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman présentent un aspect beaucou plus variable que les spectres infra-rouge, avec des intensités très différentes suivant le cation B situé au centre des octaèdres. nous retrouvons néanmoins dans la plupart des cas (figure III-23):

Figure III-23

Spectre-type de diffusion Raman d'un composé $A_2B_2O_7$ de structure pyrochlore. (stannate)



1) Une raie en hautes fréquences (600 cm^{-1}) de faible intensité correspond aux mouvements des liaisons B-O (d) à plus de 80 % et correspondant aux mouvements ν_1 de l'octaèdre.

2) et 3) A des fréquences très proches et pouvant s'inverser (500 cm^{-1}) une raie A1g de forte intensité distribuée à 20 % sur les mouvements d'élongation de la liaison B-O correspondant aux mouvements totalement symétriques de l'octaèdre (ν_1) et à 80 % sur les mouvements de déformations angulaires des angles O-B-O (a et a' avec des distributions également partagées) et une raie F2g pareillement distribuée mais les mouvements d'élongation correspondent à ν_2 de l'octaèdre.

4) Vers 330 ou 400 cm^{-1}, une raie Eg est également due à des mouvement de déformation des angles O-B-O (20 % a et 20 % a') et des mouvements d'élongation des liaisons B-O (ν_2 de l'octaèdre).

5) A 300 cm^{-1}, une raie de forte intensité et de mode F2g se distribue sur tous les mouvements des liaisons et angles.

6) A une fréquence très proche de celle de la bande infra-rouge correspondant aux mouvements des liaisons A-O' (200-300 cm^{-1}), on retrouve les mouvements des tétraèdres A_4O'. Sur certains spectres, cette raie n'est pas visible (zirconates et hafnates).

Il faut noter que si les intensités des raies Raman sont assez variables, les fréquences, elles, varient très peu d'une série à l'autre. Ceci provient du fait que la plupart des raies Raman sont dues aux mouvements de déformation angulaire et distribuées de façon égale entre les angles a et a'.

Conclusion

L'étude vibrationnelle des composés de structure pyrochlore du type $A_2^{III} B_2^{IV} O_7$ nous a permis de définir les spectres-types d'un composé pyrochlore, de connaitre la distribution d'énergie potentielle et les modes normaux de vibration. Nous avons comparé les champs de force de ces différentes familles (titanates, zirconates, hafnates, stannates) et les avons reliés à leurs caractéristiques chimiques et structurales.

Nous allons compléter cette étude de la structure pyrochlore en envisageant celle des composés $A_2^{II} B_2^{V} O_7$ et de composés s'écartant de la structure pyrochlore idéale.

CHAPITRE IV

Les tantalates, niobates et antimoniates pyrochlores

Résultats des spectroscopies infra-rouge et Raman pour les séries de composés:

- $Cd_2B_2O_7$ (B = Ta, Nb, Sb)
- $Ag_2Sb_2O_6$, $Tl_2Ta_2O_6$ et $Tl_2Nb_2O_6$, $Na_2Sb_2O_6$
- $Rb\,Ta_2O_5F$, $A\,Nb_2O_5F$ (A = Rb, Cs, Tl)
- $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$ et $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ et solutions solides formées. à partir de mélanges cationiques.
- niobates de plomb rhomboédriques : cas de $Pb_{2,3}Nb_2O_{7,3}$ et $Pb_{2,45}Nb_2O_{7,45}$.

Introduction

Les composés $A_2^{III}B_2^{IV}O_7$ nous ont permis une bonne approche spectroscopique de la structure pyrochlore cubique et stoéchiométrique. Mais nous voulions aussi aborder l'étude des composés fluorés, non stoéchiométriques ou déformés. Nous avons ainsi été amenés à étudier des niobates, tantalates et antimoniates qui se rattachaient plus particulièrement aux travaux faits au laboratoire par HUSSON et REPELIN (1 - 5).

Dans ce chapitre nous présentons les spectres vibrationnels et les champs de force de :

- $Cd_2Ta_2O_7$, $Cd_2Nb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$
- $Tl_2Ta_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$, $Ag_2Sb_2O_6$, $Na_2Sb_2O_6$
- $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$, $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$

Puis nous donnons les spectres infra-rouge et Raman en discutant l'attribution des raies et l'influence de la structure pour certains niobates et tantalates plus complexes :

- deux exemples de niobates pyrochlores rhomboédriques :

$Pb_{2,31}Nb_2O_{7,31}$ et $Pb_{2,44}Nb_2O_{7,44}$,

- des composés fluorés : $RbTa_2O_5F$ et ANb_2O_5F (A = Rb, Cs, Tl)

Nous terminons ce chapitre par une large discussion reliant l'évolution des champs de force ou des spectres vibrationnels aux différents atomes rencontrés, aux différents types de liaisons, aux sites cristallographiques totalement ou partiellement occupés, aux transformations ou défauts de structure.

IV - 1 - Etude spectroscopique des composés $Cd_2Ta_2O_7$, $Cd_2Nb_2O_7$, $Cd_2Sb_2O_7$.

$Cd_2Nb_2O_7$ a été beaucoup étudié à cause de ses propriétés ferroélectriques (6-10). On signale deux transformations de phase à 85 K et 185 K, la structure à température ambiante étant signalée comm pyrochlore cubique. Une étude en spectroscopie Raman avec polarisatio a été faite par PISAREV et coll (11). $Cd_2Ta_2O_7$ est isostructural (10). $Cd_2Sb_2O_7$ a été obtenu pyrochlore cubique par voie humide par BACCAREDA (12) et KNOP (10). Par synthèse sèche on peut également obtenir la phase cubique à des températures inférieures à 750°C (13) mais on obtient beaucoup plus facilement le composé de structure wébérite de symétrie orthorhombique avec des paramètres : (14, 15).

a = 0, 722 nm b = 0, 734 nm c = 1, 019 nm

Nos préparations (voie sèche, 600-700°, 24-100 h) ont conduit à la phase pyrochlore mélangée d'environ 5 % de composé wébérite.

Les spectres d'absorption infra-rouge (Fig. IV-1) présentent des bandes bien contrastées. Par contre, sauf pour $Cd_2Ta_2O_7$, l'enregistrement des spectres de diffusion Raman (Fig. IV-2) a été délicate : le spectre de $Cd_2Nb_2O_7$ présente un phénomène de fluorescence et des raies extrèmement élargies. On retrouve les mêmes résultats que ceux donnés par PISAREV sur monocristal (11). Quand au composé $Cd_2Sb_2O_7$ nous n'avons pas pu obtenir un spectre Raman de qualité convenable.

Les profils des spectres infra-rouge et Raman ressemblent à ceux des composés précédemment étudiés ; toutefois il est à remarquer que :

- les fréquences d'élongation des liaisons Sb-O sont plus élevées que celles des liaisons Nb-O et Ta-O qui se situent aux mêmes valeurs.
- Pour les composés $Cd_2Nb_2O_7$ et $Cd_2Ta_2O_7$, la plus haute bande infra-rouge à 580 cm^{-1} est très élargie et présente un épaulement vers

650 cm^{-1}. Nous en discuterons ultérieurement.

- Sur les spectres Raman, il apparait, comme sur ceux des titanates, des raies de basses fréquences non permises par la symétrie de la structure pyrochlore théorique.

Nous présentons les comparaisons entre les fréquences observées et calculées dans le tableau IV-3 ainsi que la distribution d'énergie potentielle pour $Cd_2Ta_2O_7$ dans le tableau IV-4. Les constantes de force sont regroupées dans le tableau IV-5.

Comme pour le zirconium et l'hafnium qui sont proches dans le tableau périodique, la constante d'élongation de la liaison Ta-O est plus forte que Nb-O

$$\frac{f\,(Nb\text{-}O)}{f\,(Ta\text{-}O)} = 0,94$$

ceci est tout à fait comparable à ce que nous avons trouvé avec le titane, zirconium et hafnium.

22 Ti		
40 Zr	41 Nb	
72 Hf	73 Ta	

Egalement, on peut rapprocher les valeurs de d trouvées pour Sb-O beaucoup plus fortes que pour Ta-O et Nb-O, des valeurs des liaisons Sn-O. Ceci provient de l'électronégativité de l'antimoine (1,9) proche de celle de l'étain (1,8) (16).

Il en est de même des constantes de déformation des angles O-B-O : les valeurs calculées pour les tantalates et niobates se rapprochent de celles des zirconates et hafnates alors que celles de l'antimoniate se rapprochent de celles des stannates.

Les liaisons du cation A : D et D' ont une différence de rigidité importante (0,12 et 0,33 N/cm) en accord avec la différence des longueurs des liaisons (0,26 nm et 0,22 nm). Les liaisons Cd-O' ne sont pas indispensables à la cohésion de la structure (constante de force d'élongation de 0,33 N/cm contre 1,50 N/cm pour les liaisons B-O des octaèdres) mais présentent néanmoins une covalence et une rigidité nettement supérieure à celle des liaisons A-O.

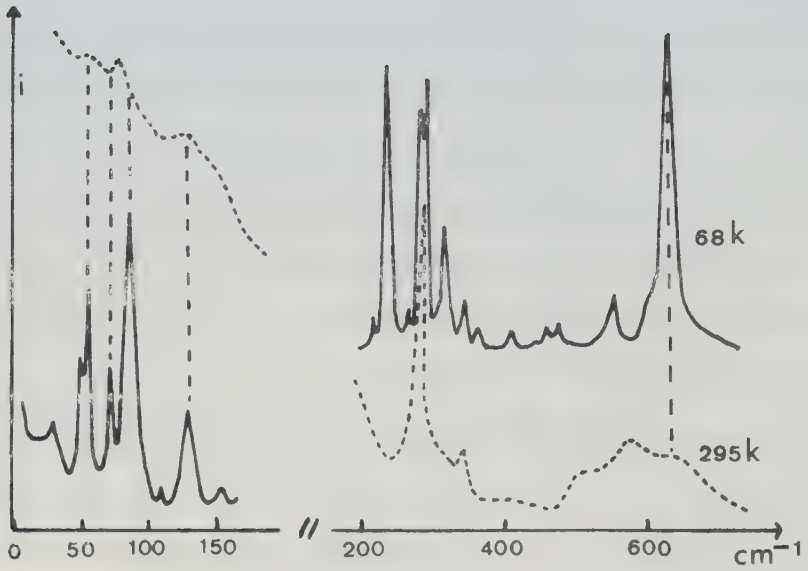


FIGURE IV - 5

Spectres de diffusion Raman de $Cd_2Nb_2O_7$
à 68 K et 295 K d'après PISAREV (11) .

Comme pour les titanates de lanthanides, les spectres vibrationnels (figures IV-1 et IV-2) suggèrent des écarts à la structure-type:

- La bande de plus haute fréquence infra-rouge présente un épaulement à 635 cm^{-1} . Donc les liaisons B-O, qui devraient être toutes de même longueur et force, semblent se différencier. Il y a soit déformation des octaèdres, soit rapprochement des atomes de niobium de certains atomes d'oxygène.

- Les spectres de diffusion Raman montrent des raies importantes en basses fréquences, non attribuées. L'abaissement de symétrie, qui permet l'apparition en diffusion Raman de modes infra-rouge, les fréquences correspondant à un vecteur d'onde $\vec{q}$ non nul, ou l'anharmonicité, expliquent certaines raies supplémentaires, particulièrement celles présentes sur le spectre de diffusion Raman de $Cd_2Ta_2O_7$.

Par contre le composé $Cd_2Nb_2O_7$ possède certaines propriétés qui interviennent sans doute dans l'apparition de raies de forte intensité en basses fréquences: $Cd_2Nb_2O_7$ est ferroélectrique avec un changement de phase à 185 K. Or en comparant les spectres donnés par PISAREV (11) pour $Cd_2Nb_2O_7$ à température ambiante et à basse température (figure IV-5), on constate que plusieurs raies supplémentaires du spectre enregistré à température ambiante correspondent à des raies intenses sur le spectre de la forme basse température. Ceci permet de penser qu'il peut déjà exister dans la phase pyrochlore cubique, des domaines présentant un environnement chimique proche de celui de la forme basse température, malheureusement non élucidée à ce jour.

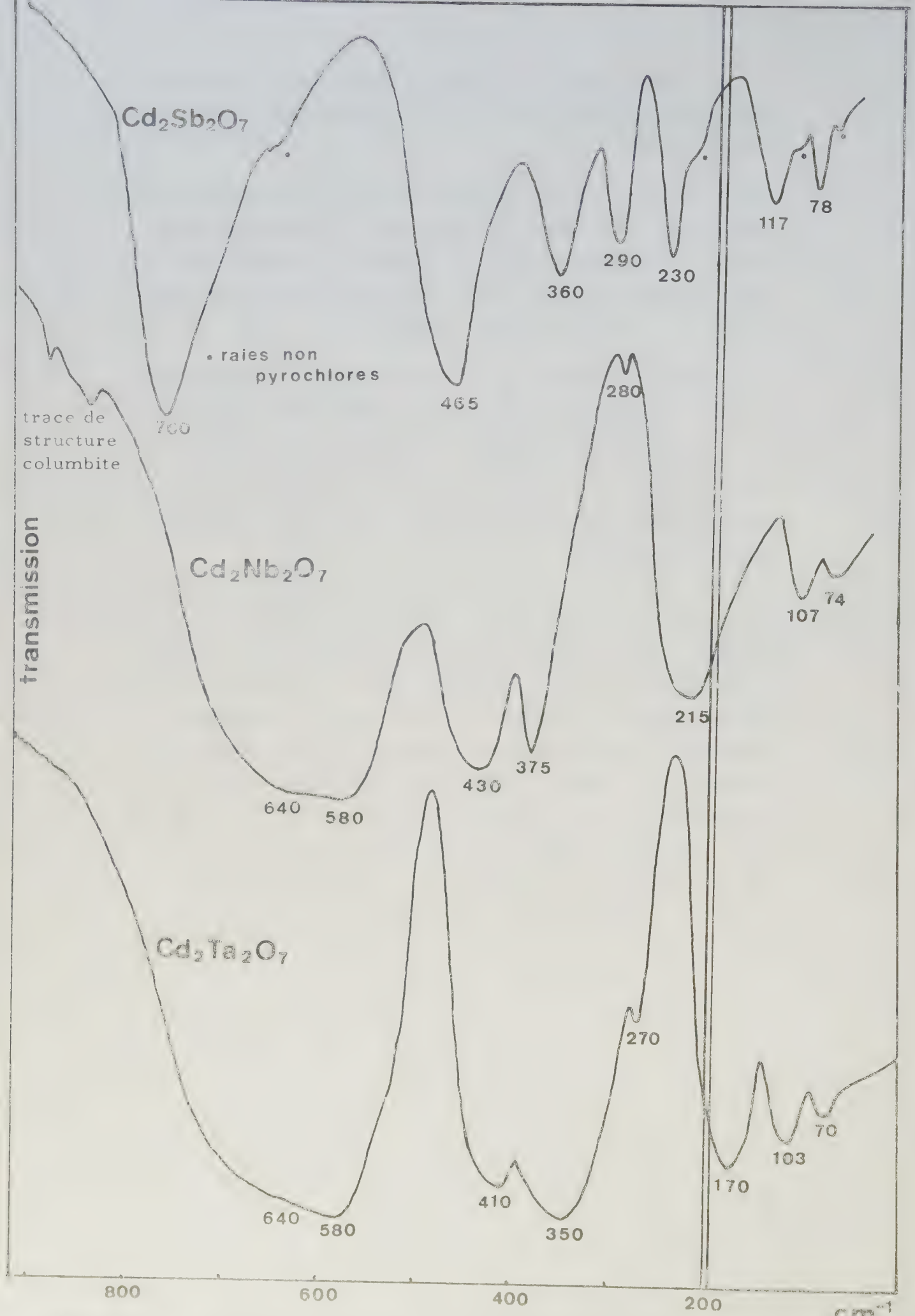


Figure IV-1 - Spectres d'absorption infra-rouge des composés : (a) $Cd_2Nb_2O_7$ - (c) $Cd_2Sb_2O_7$

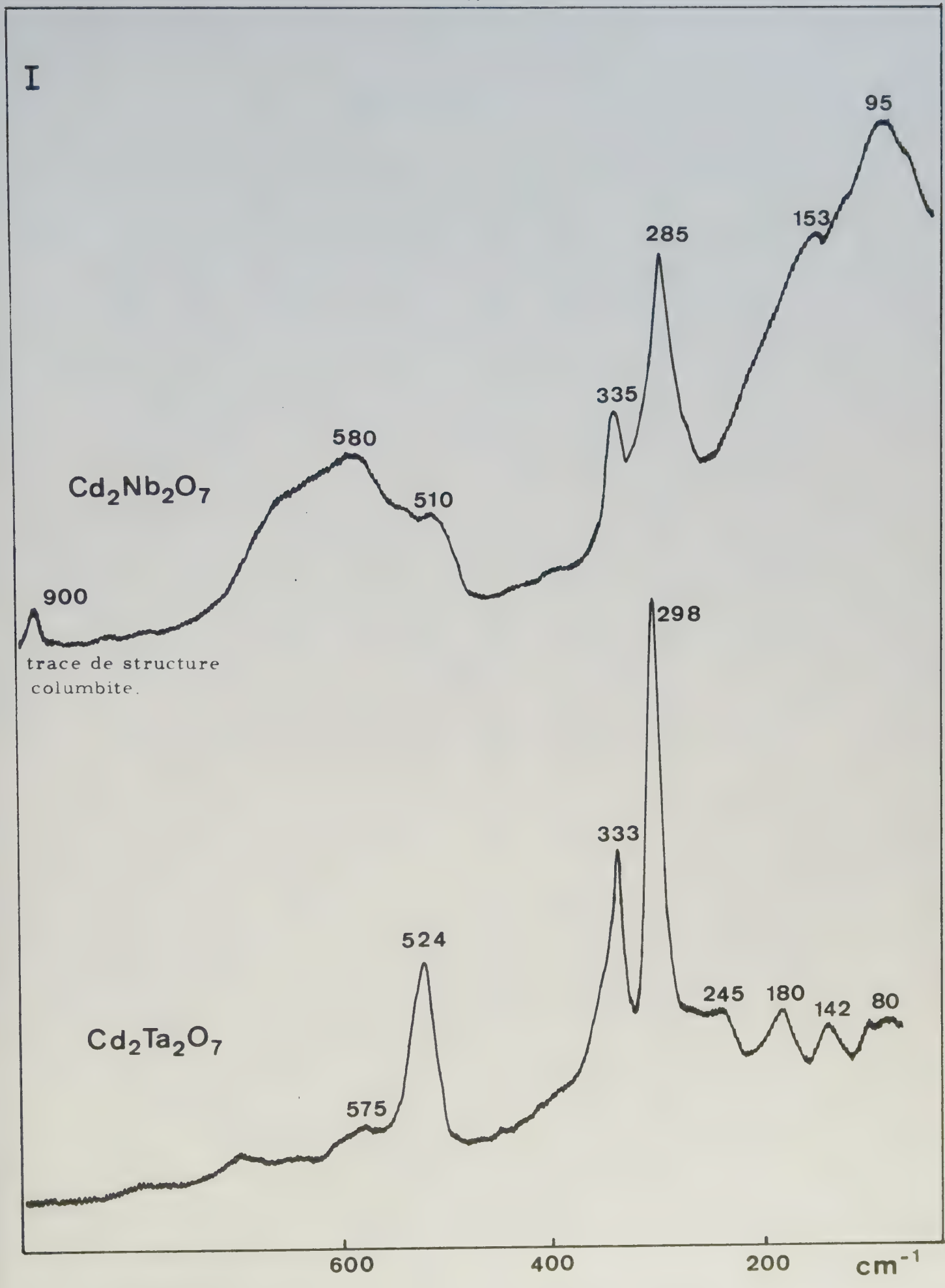


Figure IV-2 : spectres de diffusion Raman des composés $Cd_2Ta_2O_7$ et $Cd_2Nb_2O_7$

TABLEAU IV-3

$Cd_2Nb_2O_7$			$Cd_2Sb_2O_7$			mode
I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	Oh
575	575	575	760	763	763	F_{1u}
430	426	425	465	467	467	F_{1u}
373	365	368	350	357	360	F_{1u}
280	282	285	290	288	290	F_{1u}
217	229	230	230	220	221	F_{1u}
107	106	108	117	116	120	F_{1u}
74	72	80	78	78	87	F_{1u}
Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	
580	574	573				F_{2g}
510	514					F_{2g}
510	500	502				A_{1g}
335		325				E_g
288	291	292				F_{2g}
n.o	262	270				F_{2g}
$r = 1,6\ \%$ $\frac{\sum(Fo-Fc)}{\sum Fo}$			$r = 1,3\ \%$			

Comparaison entre les fréquences calculées et observées pour $Cd_2Nb_2O_7$ et $Cd_2Sb_2O_7$.

TABLEAU IV-4

Comparaison des fréquences calculées et observées

Distribution d'énergie potentielle pour $Cd_2Ta_2O_7$ -(seules les contributions supérieures à 9 % sont mentionnés ici).

Fréquences observées		Fréquences calculées						Distribution d'énergie potentielle
Raman	Infra-rouge			F2g		F1u		
		A1g	Eg	A1g	Eg	A2u	Eu	
	580					580	581	93 d
575				574	573			85 d
524				525	524			9 d + 48 a + 38 a'
524		519						12 d + 50 a + 41 a' - 10 a^o
	410					417	414	30 d + 52 a
	350					351	444	78 a' + 10 D
333			334					35 d + 27 a + 21 a' + 12 D
	270					263	268	71 D' + 28 b'
298				308	309			31 d + 50 a + 41 a'
245				247	253			67 D' + 31 b'
	170					167	168	45 d + 46 a'
	103					101	107	45 D + 20 b + 10 D' + 19 b'
	70					69	79	15 D + 10 b + 5 D' + 62 b'

$$\frac{\sum (Fo - Fc)}{\sum Fo} = 1,4\ \%$$

TABLEAU IV - 5

Valeurs des constantes de force pour les composés $Cd_2B_2O_7$ (B = Ta, Nb, Sb).

constantes de force longueurs	$Cd_2Ta_2O_7$	$Cd_2Nb_2O_7$	$Cd_2Sb_2O_7$
d	1,535	1,45	d-d°
d°	0,05	0,16	= 2,62
d	0,00	-0,05	-
a	1,21	1,01	0,75
a'	0,95	0,99	0,85
a moy.	1,08	1,00	0,80
a°	0,07	0,03	0,00
D	0,125	0,11	0,14
b	0,08	0,08	0,12
D'	0,30	0,35	0,35
b'	0,17	0,18	0,20
masse (A)[30]	112,40	112,40	112,40
rayon (A)[31]	0,107	0,107	0,107
a (maille)	1,0374	1,0370	1,0270
u (48 f)	0,316	0,316	0,316 (?)
référence	10	10	13
longueur B-O	0,1958	0,1957	0,1938
longueur A-O	0,2647	0,2646	0,2620
longueur A-O'	0,2246	0,2245	0,2224

Les distances sont données en nanomètres ,
et les constantes de force en Newton/centimètre.

IV-2 - Etude spectroscopique des composés lacunaires : $Tl_2Ta_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$, $Ag_2Sb_2O_6$ et $Na_2Sb_2O_6$

FOURQUET (Laboratoire de Chimie du Solide et de Mesures Physiques, Le Mans) qui étudia l'aspect cristallographique et des propriétés d'échange ionique (17, 18) sur ces composés, nous a aimablement donné des échantillons des tantalate et niobate de thallium et d'antimoniate d'argent. La structure est pyrochlore avec un défaut d'oxygènes O' en sites "8 b". Le composé $Tl_2Ta_2O_6$ a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal par GANNE et TOURNOUX (35). Le thallium se trouve partiellement (taux d'occupation 1/4) excentré vers des positions 32 e (x = 0,526 ; y = 0,526 ; z = 0,526) situées de part et d'autre des positions 16 d classiques (Fig. I-4).

Les spectres d'absorption infra-rouge (fig. IV-6 et IV-7) présentent le profil attendu. Nous les avons comparé avec le spectre infra-rouge de $Na_2Sb_2O_6$ donné par FRANCK (19). Mais seul le spectre de diffusion Raman du composé $Ag_2Sb_2O_6$ qui est de couleur beige a pu être enregistré. Nous n'avons pas obtenu les spectres Raman de $Tl_2Ta_2O_6$ et $Tl_2Nb_2O_6$, de couleur marron foncé et très absorbants.

Le raffinement des fréquences a été obtenu avec 2 % d'erreur (tableau IV-9). Les fréquences calculées et la distribution d'énergie potentielle pour l'antimoniate d'argent sont données dans le tableau IV-8 et les constantes de force dans le tableau IV-10.

L'ensemble des résultats permet de faire les remarques suivantes :

- Nous avons déjà noté que la bande d'absorption infra-rouge située à 280 cm^{-1} pour le composé $Cd_2Nb_2O_7$ et 270 cm^{-1} 290 cm^{-1} pour les composés $Cd_2Ta_2O_7$ et $Cd_2Sb_2O_7$ disparaissent dans les spectres infra-rouge de $Tl_2Nb_2O_6$, $Tl_2Ta_2O_6$, $Na_2Sb_2O_6$ et $Ag_2Sb_2O_6$. Ceci nous a permis d'attribuer cette bande (chapitre II) principalement aux mouvements des liaisons A-O' (D').

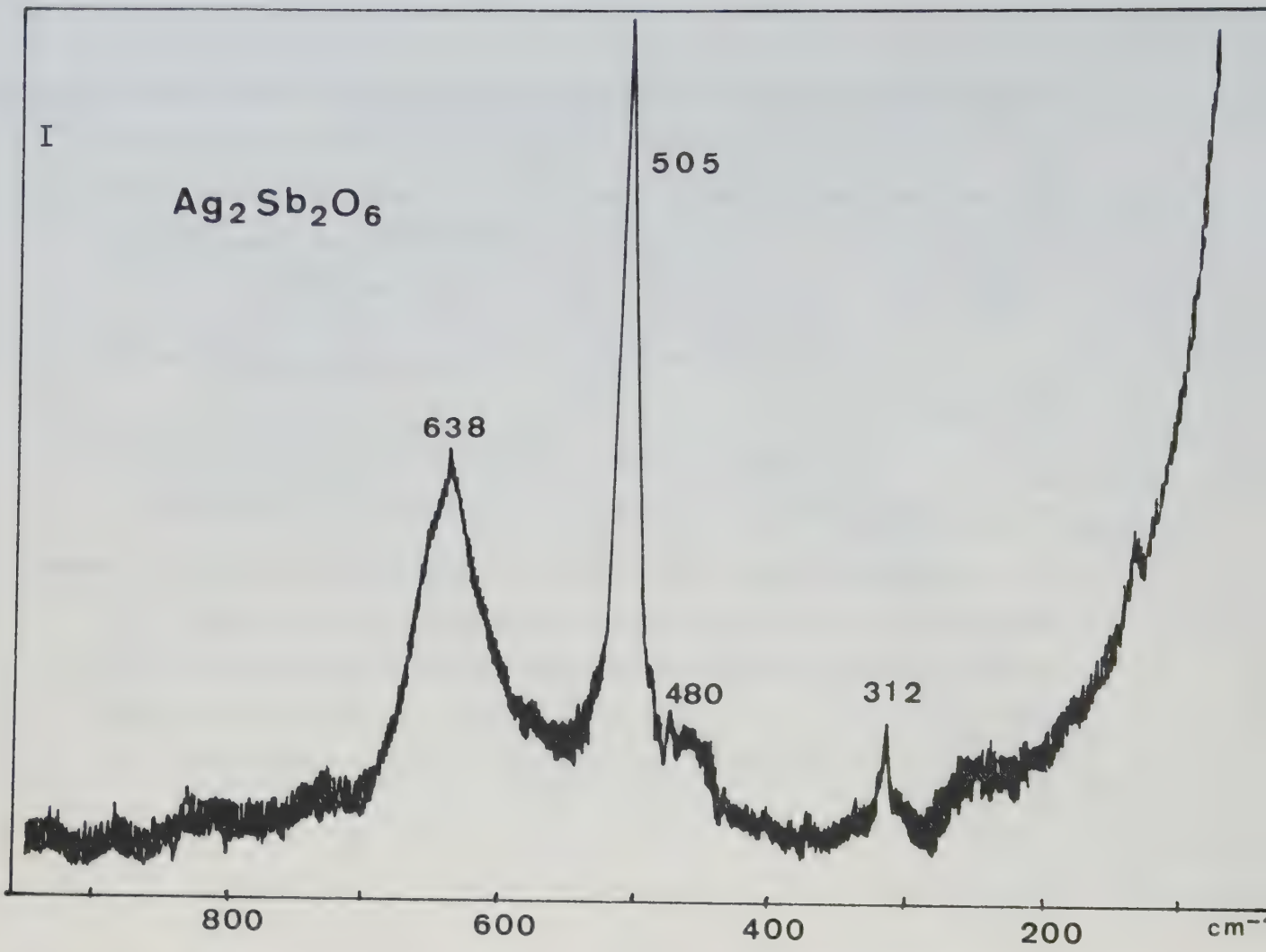
- Le champ de force et les fréquences de ces composés $A_2B_2O_6$ sont voisins de ceux des composé $A_2B_2O_7$ contenant le même cation B, sauf p

les plus hautes fréquences et donc la liaison B-O est légèrement plus faible dans les composés lacunaires. Il s'en suit donc que l'absence de ce septième oxygène ne semble pas modifier l'ensemble du champ de force et en particulier les liaisons D - Le défaut d'énergie ainsi créé ne change pas la rigidité de l'ensemble, ce qui confirme que :

. Les deux réseaux de la structure sont énergétiquement indépendants.

. Le deuxième réseau des tétraèdres A_4O' peut être très perturbé sans modifier l'énergie de l'ensemble de la structure.

- La constante de force D du composé $Na_2Sb_2O_6$ est exeptionnellement faible (0.06 N cm). C'est très certainement dû à la présence de molécules d'eau mentionnées par FRANCK (19) qui doivent se situer dans les lacunes ; le sodium, très ionique, est sans doute complexé avec les molécules d'eau, créant ainsi un réseau particulier.



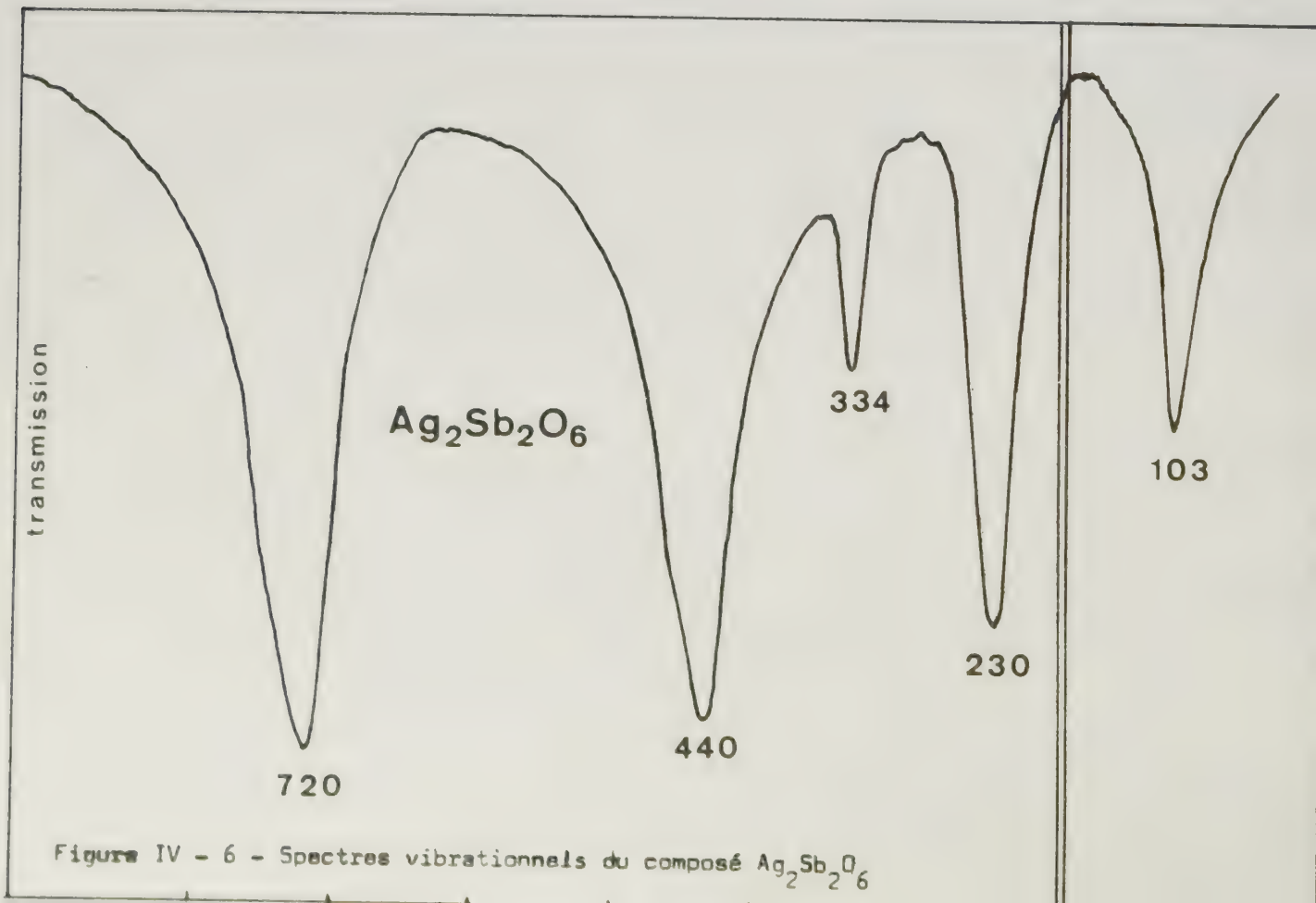


Figure IV - 6 - Spectres vibrationnels du composé $Ag_2Sb_2O_6$

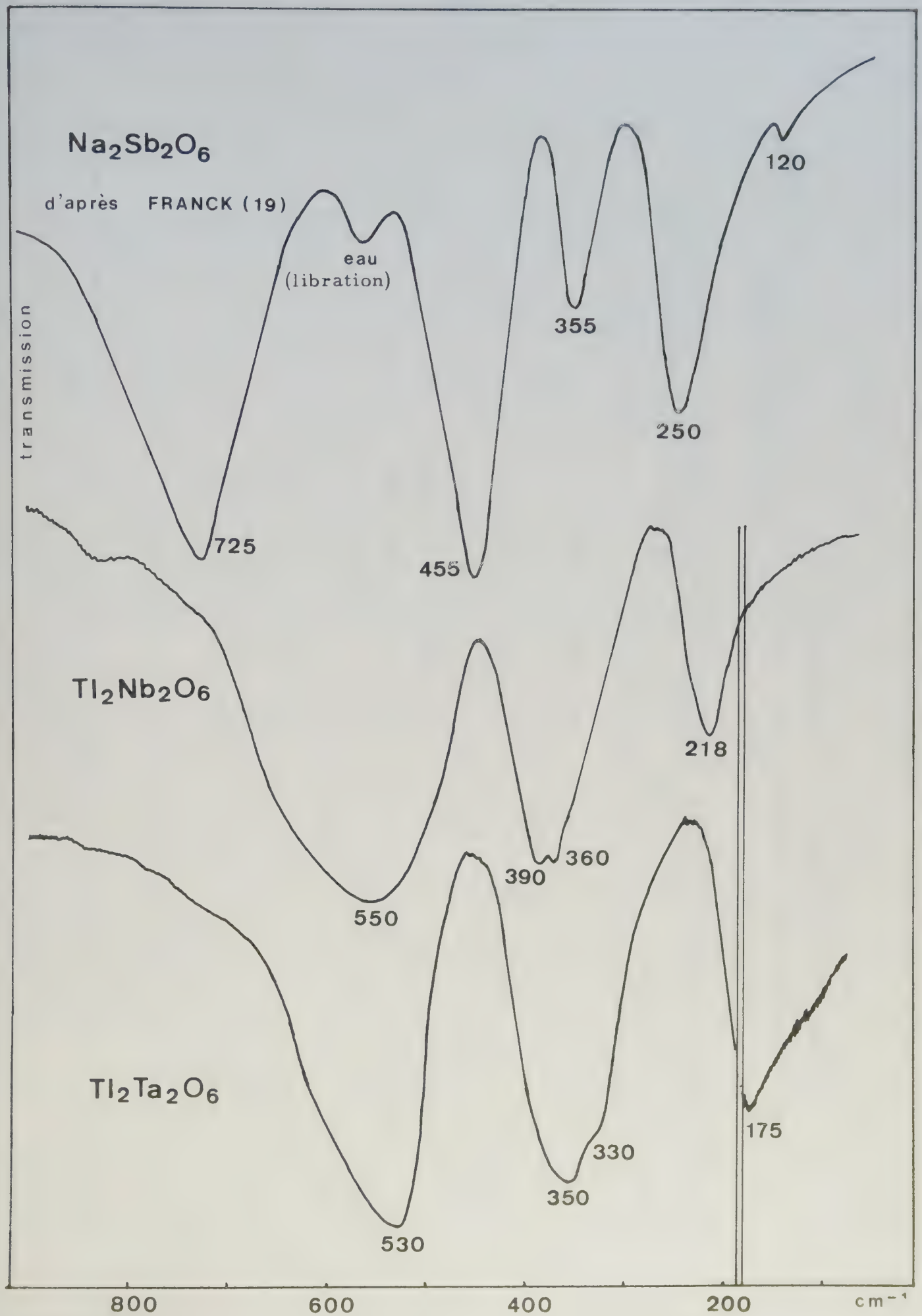


Figure IV-7 - Spectres d'absorption infra-rouge des composés :
$Tl_2Ta_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$ et $Na_2Sb_2O_6$

TABLEAU IV-8

Comparaison des fréquences calculées et observées

Distribution d'énergie potentielle pour $Ag_2Sb_2O_6$ -(seules les contributions supérieures à 9 % sont mentionnés ici).

Fréquences observées		Fréquences calculées						Distribution d'énergie potentielle
Raman	Infra-rouge			F2g		F1u		
		A1g	Eg	A1g	Eg	A2u	Eu	
	720					723	723	95 d
638				640	639			90 d
505		501						19 d + 37 a + 37 a'
480 (large				479	473			41 a + 41 a'
	440					441	446	54 d + 35 a
	334					341	340	75 a' + 11 D
n.o			328					46 d + 20 a + 20 a'
312				306	301			33 d + 25 a + 25 a'
	230					213	218	30 d + 52 a'
	103					103	108	63 D + 28 b
	n.o					23	25	43 D + 50 b

$$\frac{\sum (Fo - Fc)}{\sum Fo} = 1,5\ \%$$

n.o : non observée

TABLEAU IV-9

Comparaison entre les fréquences observées et calculées pour $Tl_2Ta_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$ et $Na_2Sb_2O_6$.

$Tl_2Ta_2O_6$			$Tl_2Nb_2O_6$			$Na_2Sb_2O_6$			mode Oh
I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	
530	535	535	550	551	551	725	728	728	F_{1u}
350	360	360	390	395	396	455	455	455	F_{1u}
330	333	334	360	354	354	355	363	363	F_{1u}
175	166	167	218	221	222	250	229	230	F_{1u}
n.o	76	76	n.o	86	86	120	121	121	F_{1u}
n.o	17	32	n.o	15	16	n.o	27	27	F_{1u}
$r = \frac{(F_{obs} - F_{calc})}{F_{obs}}$ $r = 2,1\ \%$			$r = 1,2\ \%$			$r = 1,8\ \%$			

TABLEAU IV-10

Valeurs des constantes de force pour les composés $Ag_2Sb_2O_6$, $Na_2Sb_2O_6$, $Tl_2Ta_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$

Ctes de force et longueurs	$Ag_2Sb_2O_6$	$Na_2Sb_2O_6$	$Tl_2Ta_2O_6$	$Tl_2Nb_2O_6$
d	2,16	d-d°	d-d°	d-d°
d°	-0,16	=2,36	=1,25	=1,18
d	-	-	-	-
a	0,84	0,92	0,73	0,83
a'	0,86	1,00	0,90	0,98
a moy.	0,85	0,96	0,82	0,91
a°	0,04	-	-	-
D	0,13	0,06	0,11	0,11
b	0,08	0,01	0,10	0,10
D'	-	-	-	-
b'	-	-	-	-
masse (A)[30]	107,87	22,99	204,37	204,37
rayon (A)[31]	0,130	0,116	0,160	0,160
a (maille)	1,0249	1,0298	1,066	1,066
u(48f)	0,327	pris à 0,320	0,309	0,312
référence	17	19	35	17
longueur B-O	0.1938	0,1958	0,1987	0,1997
longueur A-O	0,2532	0,2598	0,2774	0,2753

Les distances sont données en nanomètres , les constantes de force sont données en N/cm.

IV-3 - Etude spectroscopique des composés oxyfluorés de structure pyrochlore : $RbTa_2O_5F$, et ANb_2O_5F (A = Rb, Cs, Tl).

Ces composés ont été étudiés par FOURQUET (Laboratoire de Chimie du solide et de Mesures Physiques, Le Mans) (17,23,24) qui a gentiment accepté de nous donner quelques échantillons. La structure est de type pyrochlore avec des paramètres de maille :

$RbTa_2O_5F$	$a = 1,0481 \pm 0,0003$ nm
$RbNb_2O_5F$	$a = 1,0495 \pm 0,0003$ nm
$CsNb_2O_5F$	$a = 1,0525 \pm 0,0003$ nm
$TlNb_2O_5F$	$a = 1,0506 \pm 0,0003$ nm

Les atomes de fluor se répartissent régulièrement dans les octaèdres BO_5F (17). Les sites "16 d" de la structure sont inoccupés et les cations A, proches du site "8 b", sont situés au centre des cages formées par le réseau, avec une coordinence (6+12). Les longueurs les plus courtes pour les liaisons A-O sont de 0,330 nm. Ces cations A se délocalisent autour de leurs sites et la structure n'est pas sans problème puisqu'un affinement a été mené par FOURQUET dans une symétrie triclinique.

Les spectres vibrationnels sont donnés sur les figures IV-11 et IV-12. Par comparaison avec les spectres de $Cd_2Ta_2O_7$ et $Cd_2Nb_2O_7$ (figures IV-1 et IV-2) nous pouvons déduire que :

1) Les liaisons B-F ont des constantes de force d'élongation plus élevées que B-O (par exemple 1,92 N/cm et 1,55 N/cm dans les niobates), ce qui provoque le dédoublement et l'élargissement de la raie de plus haute fréquence aussi bien en infra-rouge qu'en Raman. Le fluor est en effet plus électronégatif que l'oxygène (4 contre 3,5) (16). La largeur de raies et le profil ascendant dissymétrique de la raie Raman située à 680 cm^{-1} permet de penser que le fluor se répartit suivant toutes les combinaisons possibles dans les octaèdres $NbO_{6-x}F_x$, ce qui donne un large éventail dans les constantes de force des liaisons

2) Les constantes de force d'élongation des liaisons Nb-O et Ta-O sont plus élevées que dans les niobates et tantalates de cadmium (1,55 N/cm contre 1,44 N/cm dans les niobates). Il y a à ceci deux raisons :

tout d'abord, le fluor développant un champ de force plus élevé, renforce par ce fait même, la force des liaisons adjacentes, et d'autre part les liaisons Nb-O (ou Ta-O) sont renforcées par la disparition des liaisons A-O (D). Les électrons de l'oxygène qui, dans la structure $A_2B_2O_7$ se partagent entre les liaisons B-O et A-O viennent renforcer les liaisons B-O, en cas d'absence du cation A ou son déplacement dans un site plus éloigné.

3) Dans le domaine des déformations angulaires, on retrouve les mêmes raies que dans les spectres des composés du cadmium. En absorption infra-rouge les fréquences sont très proches de celles obtenues dans le spectre de $Cd_2Nb_2O_7$ - La bande de plus forte intensité (370 cm^{-1}) présente des épaulements qui traduisent la grande diversité des angles X-Nb-X (X = O ou F), et la distorsion des octaèdres. Sur le spectre de $RbTa_2O_5F$, il existe une bande à 263 cm^{-1}, peut-être due à certains mouvements du tantale, une combinaison ou une impureté qui se situe très près de la bande attribuée aux mouvements des liaisons A-O'. Mais cette raie n'apparait pas sur les spectres des niobates.

En diffusion Raman, certaines raies centrales s'abaissent en fréquences de 30 à 40 cm^{-1} par rapport à celles observées pour $Cd_2Nb_2O_7$ et $Cd_2Ta_2O_7$. La raie située à 480 cm^{-1} correspond à la raie A1g (510 et 524 cm^{-1} pour $Cd_2B_2O_7$). On retrouve la même différence de profil pour ces raies entre le niobate et le tantalate. La raie Eg (333 cm^{-1} dans $Cd_2Ta_2O_7$) devient diffuse : elle se situe soit à 350 cm^{-1}, soit plutôt vers 280-300 cm^{-1} dans le pied de la raie située à 250 cm^{-1}. Cette dernière correspond à la plus grande raie du spectre de $Cd_2Nb_2O_7$ à 288 cm^{-1}. Les constantes de déformation angulaire sont sans doute un peu plus faibles dans les composés oxyfluorés et les intéractions différentes.

4) En ce qui concerne les basses fréquences du spectre Raman, on attend, à partir du dénombrement théorique une raie provenant des mouvements des liaisons A-O. Etant donné les masses des cations A et la longueur moyenne des liaisons A-O ($>$ 0,329 nm), il est

exclu d'attribuer le massif compris entre 120 et 180 cm^{-1} à ce mouvement. La raie située à 50 cm^{-1} se trouve dans un domaine convenable pour des liaisons de ce type. Néanmoins elle ne varie pas en fréquences avec la masse du cation et sa largeur est très fine, ce qui ne correspond pas à des mouvements d'un cation se délocalisant sur plusieurs sites proches. Il semble probable que l'on ne voit pas les mouvements des liaisons A-O et A-F . Si l'on compare les spectres des niobates et celui du tantalate, les raies situées à 120 et 173 cm^{-1} varient, et paraissent donc liées à la masse du cation B . Ces raies peuvent être dues à des mouvements angulaires faisant intervenir ces cations B et interdits dans la symétrie idéale.

Toutefois, ces composés oxyfluorés ayant des propriétés de conduction ionique, il est également possible que des défauts de structure ou la présence de micro-domaines fassent apparaître ces raies supplémentaires. Il faudrait approfondir la connaîssance de ces matériaux par d'autres techniques .

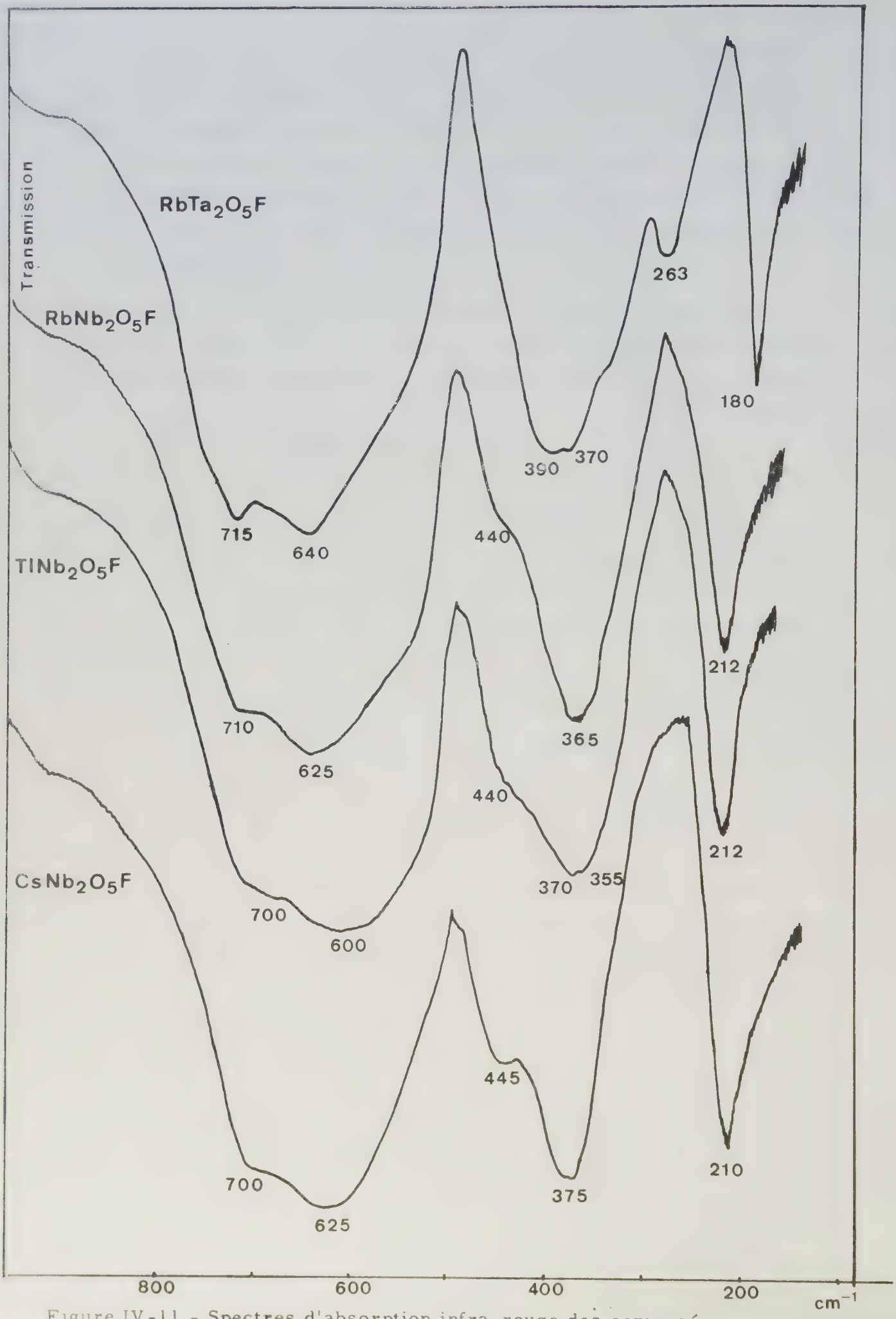


Figure IV-11 - Spectres d'absorption infra-rouge des composés : $RbTa_2O_5F$, $RbNb_2O_5F$, $TlNb_2O_5F$ et $CsNb_2O_5F$

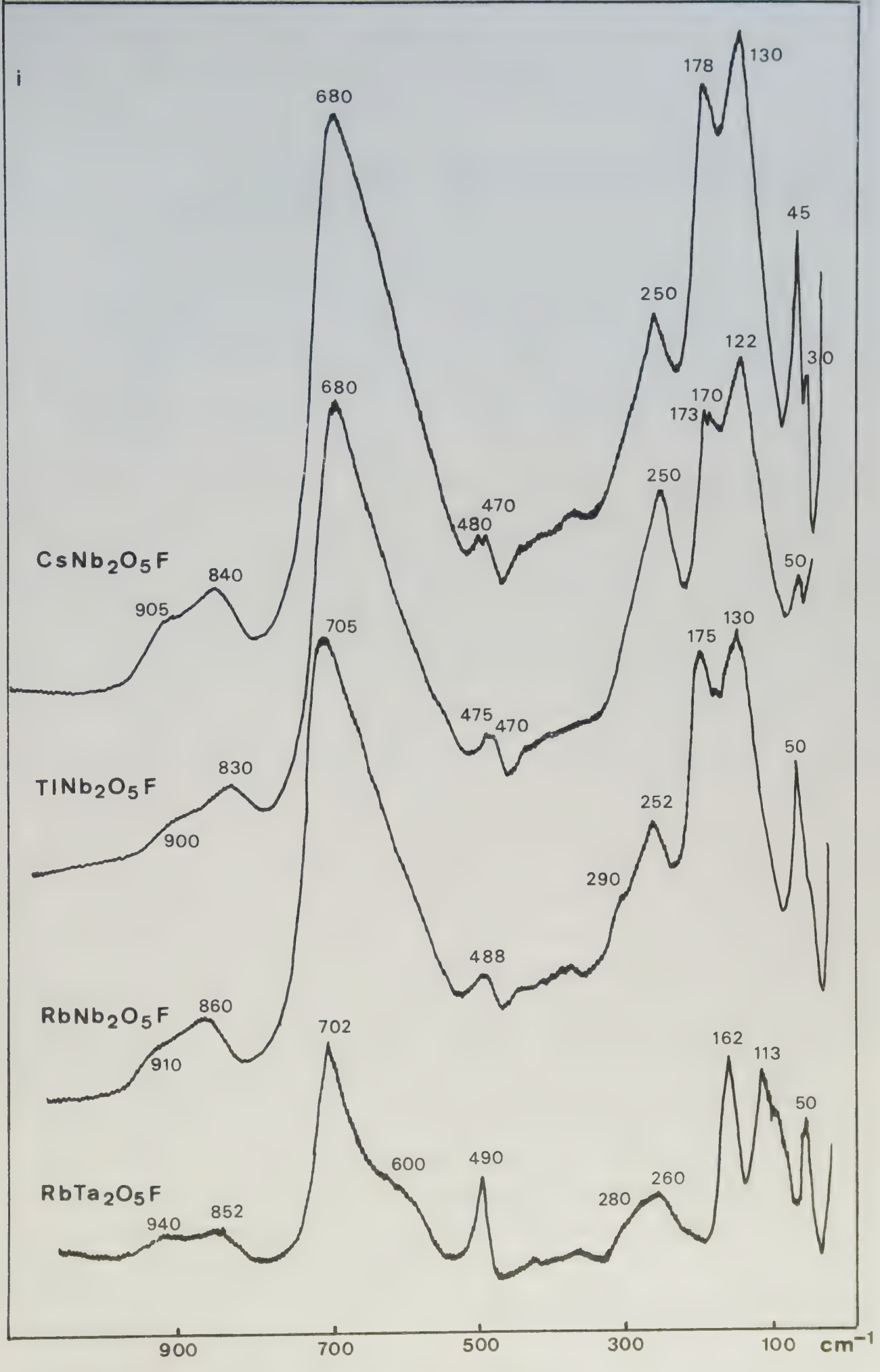
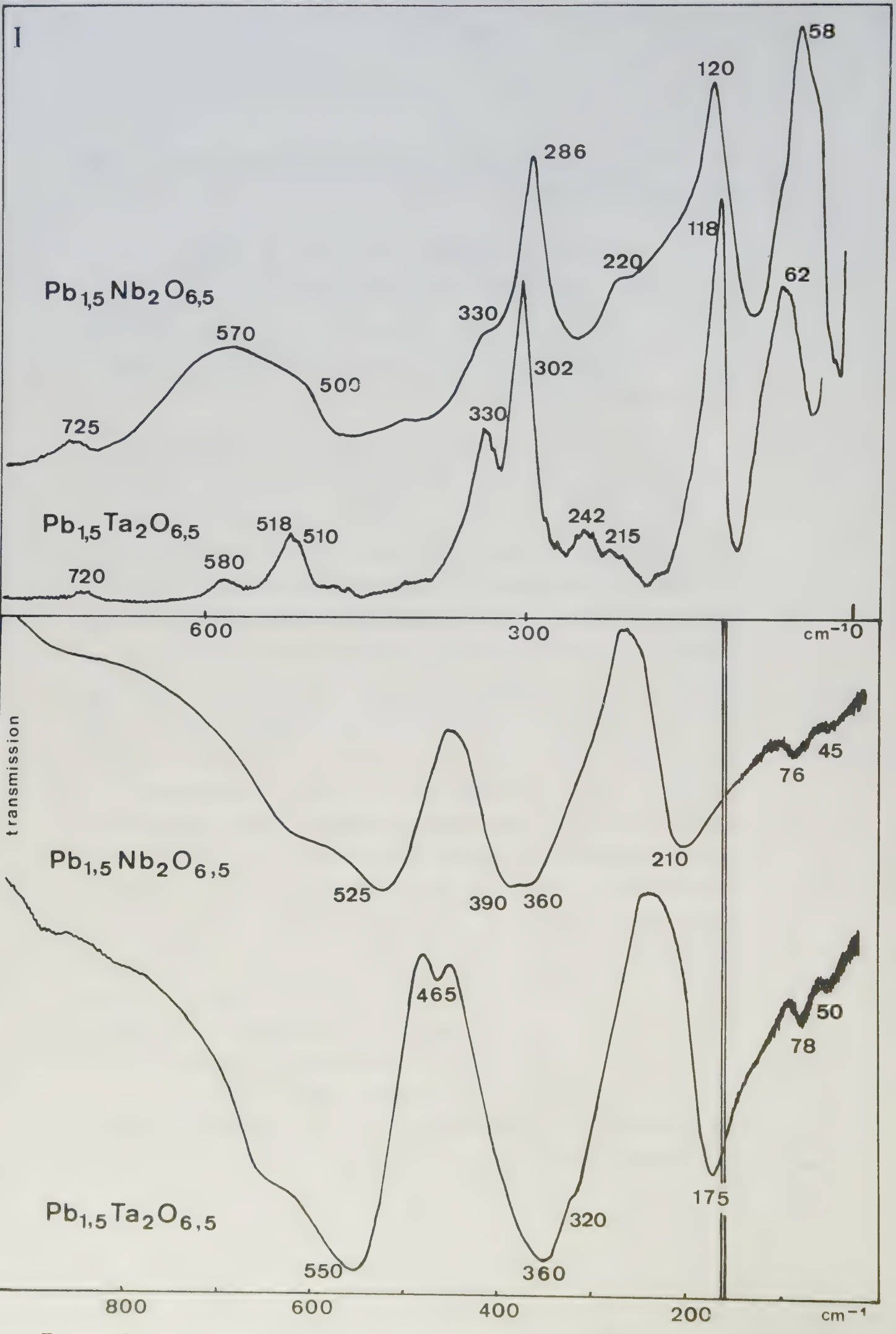


Figure IV 12 - **Spectres de diffusion Raman** des composés $RbTa_2O_5F$, $RbNb_2O_5F$, $CsNb_2O_5F$, $TlNb_2O_5F$.

IV - 4 - Etude spectroscopique des niobates et tantalates de plomb non stoechiométriques:

Les niobate et tantalate de plomb : $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ et $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$ appartiennent à la symétrie cubique (Fd3m) avec seulement la moitié des sites "8b" occupés par un atome d'oxygène O', et les trois quarts des sites "16d" occupés par un atome de plomb. Les atomes sont statistiquement distribués dans les sites correspondants (20,21,22).

Les spectres vibrationnels (figure IV - 13) ressemblent aux spectres des niobate et tantalate de cadmium, exepté les raies de basses fréquences (<200 cm^{-1}) qui sont nettement plus basses, à cause de la différence de masse entre le plomb et le cadmium. Mais comme dans ces composés, on observe, sur le spectre de diffusion Raman, quatre raies à des fréquences inférieures à 300 cm^{-1} (242,215,118,62 cm^{-1}) au lieu d'une seule théoriquement attendue. Or dans cette structure, seuls les trois quarts des sites "16d" sont occupés par des atomes de plomb, et il est probable qu'il existe des tétraèdres de plomb dont les quatre sommets sont occupés, ou trois sommets, ou deux seulement; ainsi certains atomes de plomb sont reliés à deux atomes d'oxygène et d'autres à un seul atome d'oxygène. Toutes ces configurations, en plus des phénomènes d'hanarmonicité déja mentionnés précédemment, peuvent expliquer la grande richesse de la zone des basses fréquences en diffusion Raman. Contrairement à ce que l'on observe sur les spectres des composés oxyfluorés (paragraphe IV - 3), la raie située à 118 - 120 cm^{-1}, de forte intensité, se situe aux mêmes fréquences dans tous les composés contenant des atomes de plomb. Nous avons ainsi supposé que dans la structure certaines liaisons Pb - O' pouvaient donner lieu à cette fréquence et affiner les calculs dans ce sens. Nous avons conduit un autre calcul en considérant la fréquence à 242 cm^{-1}. Les constantes de force sont présentées dans le tableau IV-14 . La distribution d'énergie potentielle et les fréquences calculées sont données dans le tableau IV-15 .


I
58
120
286
118
220
62
330
570
302
500
330
725
242
215
518
510
580
720
$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$
$Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$
600
300
cm^{-1}
0
transmission
45
76
210
525
390
360
$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$
465
50
78
175
320
550
360
$Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$
800
600
400
200
cm^{-1}

L'étude de ce champ de force confirme les résultats obtenus pour les composés $A_2B_2O_6$ à savoir :

- les deux réseaux constituant la structure pyrochlore sont énergétiquement quasi-indépendants,

- le deuxième réseau, ici constitué par des tétraèdres lacunaires aussi bien en atomes de plomb qu'en atomes d'oxygène, peut être très perturbé sans modifier la rigidité du réseau des octaèdres et donc la fréquence des raies de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge.

TABLEAU IV-15

$Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$			Distribution d'énergie potentielle *	$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$			mode Oh
I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u		I.R cm^{-1}	A_{2u}	E_u	
550	556	557	94 d	525	525	525	Flu
360	375	352	34 d + 38 a	390	403	404	Flu
320	332	329	64 a' + 11 D	360	360	362	Flu
175	159	158	42 d + 51 a'	210	215	216	Flu
n.o	126	130	58 D' + 41 b'	n.o	126	130	Flu
78	76	75	63 D + 23 b	76	78	78	Flu
50	43	48	15 D + 30 D' + 39 b'	45	41	40	Flu
Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g		Raman cm^{-1}	A_{1g}	E_g	
580	585	566	92 d	570	569	568	F2g
518	518	-	16 d + 41 a + 41 a'	500	495	-	A1g
518	508	501	42 a + 43 a'	500	486	483	F2g
330	-	329	41 d + 22 a + 22 a'	330	-	314	Eg
302	305	308	31 d + 26 a + 26 a' + 14 D	286	291	290	F2g
118	122	126	57 D' + 42 b'	120	122	127	F2g
ou 242)	(241)	(244)	57 D' + 42 b'	(ou 220)	(223)	(225)	F2g
$r = \frac{(F_{obs} - F_{calc})}{F_{obs}}$							
r = 2,4 %				r = 2,6 %			

* seules les contributions supérieures à 9 % sont mentionnées

n.o : non observée.

Comparaison entre les fréquences observées et calculées pour $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$ et $Pn_{1,5}Nb_2O_{6,5}$. Distribution d'énergie potentielle pour le composé $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$

TABLEAU IV - 14

Valeurs des constantes de force pour les composés: $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$ et $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$.

Ctes de force et longueurs	$Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$	$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$
d en N/cm	1,57	1,315
d^o	0,15	0,235
d^*	-0,05	0,00
a	0,96	0,94
a'	1,00	1,04
a moyen	0,98	0,99
a^o	0,06	0,02
D	0,13	0,10
b	0,06	0,06
D'	0,06 ou 0,14	0,06 ou 0,14
b'	0,06	0,06
masse (A) en gr (30)	207,19	207,19
rayon (A) en nm (31)	0,129	0,129
param.de maille	1,056	1,056
u (48f)	0,312	0,312
référence	21	27
longueur B-O en nm	0,197	0,197
longueur Pb-O	0,272	0,272
longueur Pb-O'	0,229	0,229

IV-5 - Etude spectroscopique de deux niobates et tantalates de plomb rhomboédriques : $Pb_{2,31}B_2O_{7,31}$ et $Pb_{2,44}B_2O_{7,44}$ (B = Nb, Ta)

BERNOTAT-WULF (20,27) et SAINE (25) après ROTH (22) et MAHE (26) ont étudié la structure de cinq niobates de plomb pyrochlores rhomboédriques ou hexagonaux. Ces deux premiers auteurs proposent une structure formée par des blocs pyrochlores cubiques séparés par des cisaillements à l'intérieur desquels la cohésion est obtenue par des liaisons Pb-O (figure IV-16). Notons que BERNOTAT-WULF, à notre connaissance, n'a publié qu'un modèle de structure, sans donner tout le détail des calculs obtenus, ni des positions atomiques. Ce modèle de défauts présentant des cisaillements réguliers, est à rapprocher du niobate $Ca_2Nb_2O_7$ de structure type pérovskite (36). Les tantalates sont supposés isostructuraux des niobates.

Nous présentons les spectres d'absorption infra-rouge (figures IV-17 et IV-18) et de diffusion Raman de ces composés (figures IV-19 et IV-20). Les spectres vibrationnels des autres niobates et tantalates de plomb rhomboédriques sont tout à fait semblables à ceux-ci. Comme dans les spectres du niobate de calcium : $Ca_2Nb_2O_6$ de structure columbite, on trouve la présence de fréquences élevées (800 à 900 cm^{-1}) caractéristiques des liaisons Nb-O ou Ta-O terminales (5). Les raies situées vers 600-700 cm^{-1} correspondent à des déformations dans les octaèdres.

En effet, la présence de liaisons terminales beaucoup plus courtes (0,17 nm au lieu de 0,20 nm) et fortes, a tendance à renforcer les autres liaisons de ces octaèdres. Dans la structure pyrochlore classique chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de niobium et deux cations A, partageant essentiellement ses électrons avec les atomes de niobium. Or, dans ces composés présentant une structure cisaillée, les oxygènes terminaux sont peu liés aux cations Pb^{2+}, ce qui favorise la covalence des liaisons Nb-O terminales et la covalence

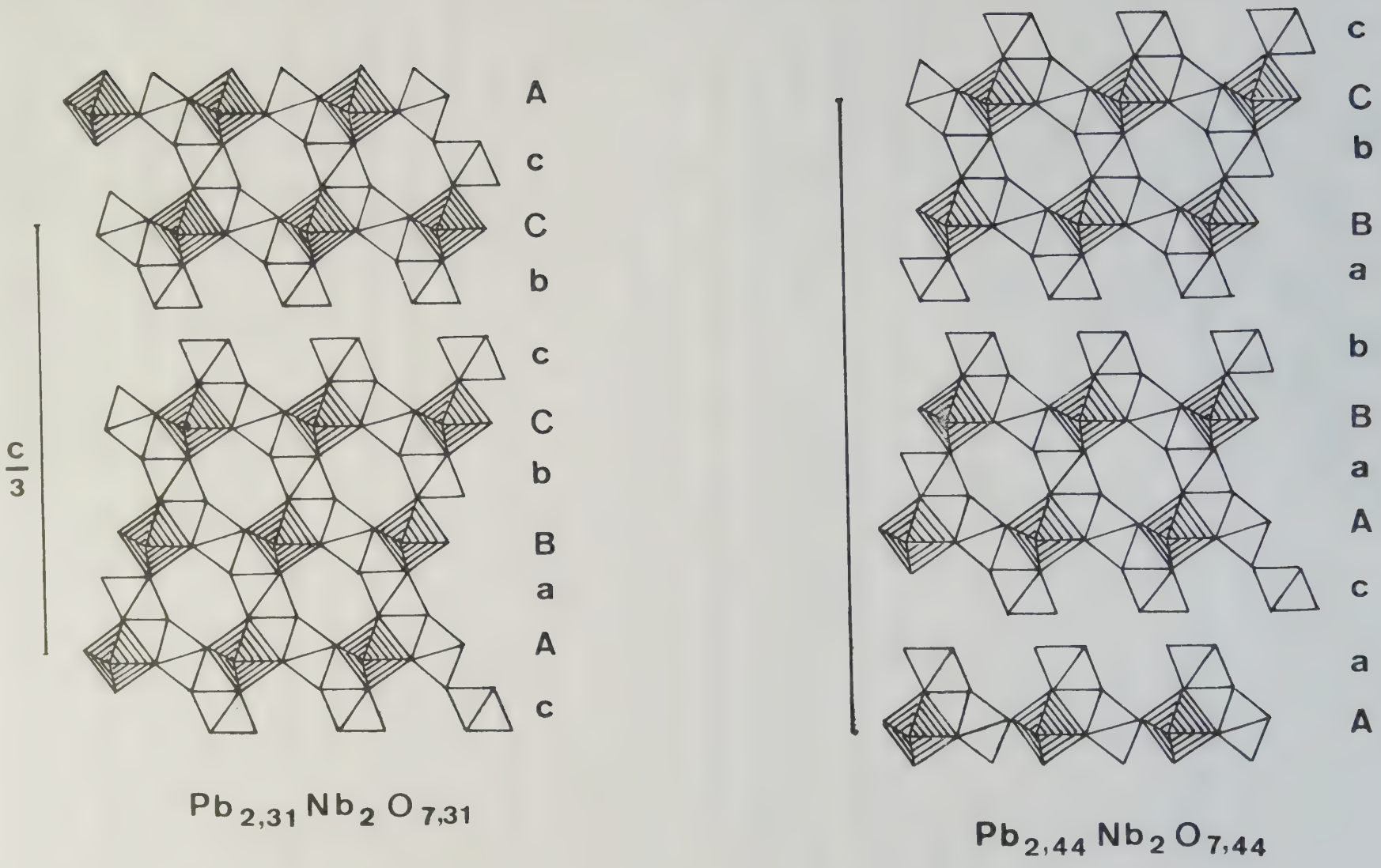


Figure IV-16 - Structure de deux niobates de plomb rhomboédriques d'après BERNOTAT - WULF (20).

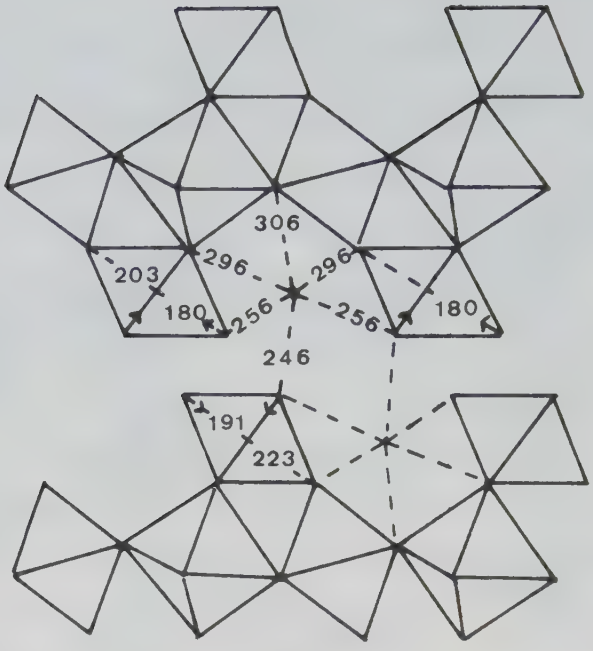


figure III-21

Les distances sont données en p m.

(c'est-à-dire le transfert des électrons en faveur de ces liaisons Nb-O) des liaisons adjacentes dans les mêmes octaèdres. Nous rappelons sur la figure III-21 certaines longueurs de liaisons communiquées par BERNOTAT-WULF lors du "5 th European Crystallographic Meeting" de Copenhague en Août 1979. Ces longueurs ne représentent qu'un ordre de grandeur, car certaines valeurs annoncées par l'auteur sont peu satisfaisantes d'un point de vue chimique. Nous représentons sur la même figure le transfert des électrons et le renforcement de la covalence des liaisons proches des cisaillements. On observe également des raies comparables situées à 700 cm^{-1} pour des liaisons pontées rencontrées dans des enchainements d'octaèdres accolés par les arêtes. Cependant les spectres du niobate de calcium $Ca_2Nb_2O_7$ montrent des raies à ces mêmes fréquences (880 et 720 cm^{-1}) . Or sa structure, de type pérovskite, présente des failles tout à fait comparables à celles des niobates de plomb rhomboédriques. Ceci renforce l'hypothèse de la plus forte covalence des liaisons Nb-O adjacentes aux liaisons terminales.

En conclusion nous pouvons affirmer, pour des structures

présentant des enchainements d'octaèdres BO_6 liés par les sommets (par exemple la structure pyrochlore ou pérovskite) que la présence simultanée en spectroscopie infra-rouge et Raman de raies situées vers 900 cm^{-1} et 600-700 cm^{-1} caractérise des défauts de structure type cisaillements faisant apparaitre des liaisons B-O terminales. Il faut auparavant avoir exclu la possibilité de dopages par des atomes très légers pouvant se placer dans des sites particuliers, créant des liaisons très courtes (chapitre V : exemple de l'aluminium). A cette réserve près, il est très intéressant de pouvoir, au vu des spectres infra-rouge et Raman, c'est-à-dire des manipulations rapides et faciles, avoir de fortes présomptions en faveur ou contre des défauts du type des cisaillements. En effet, la diffraction des rayons X, tant sur poudre que sur monocristal, révèle une maille moyenne qui ne permet pas la détermination de ces défauts, sauf résolution complète de la structure (cas des niobates de plomb rhomboédriques). Il faut alors faire appel à d'autres méthodes expérimentales comme la microscopie électronique (25).

En ce qui concerne le reste du spectre notons que :

- la bande infra-rouge que l'on voit à 465 cm^{-1} sur le spectre du tantalate $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$ et que nous n'avons pas pu attribuer de manière précise se retrouve à 450 cm^{-1} pour ces niobates rhomboédriques.

- en basses fréquences on trouve deux raies à 110 et 134 cm^{-1} et une seule à 118 cm^{-1} pour le composé cubique. Il semble donc qu'il y ait une diversification au niveau des liaisons Pb-O mises en jeu. On observe aussi ce dédoublement dans les niobates de plomb cubiques dopés (chapitre V).

En conclusion nous pouvons affirmer que l'étude spectroscopique de ces composés est très intéressante d'un point de vue structural . En effet, sur les clichés de rayons X, il n'est pas possible de déceler rapidement l'existence de cisaillements tels que ceux rencontrés ici. Or l'enregistrement des spectres vibrationnels sur une poudre permet d'affirmer ou non la possibilité de tels défauts. Ceci peut être largement utilisé dans des structures pyrochlores, pérovskites, bronzes de tungstène etc. . .

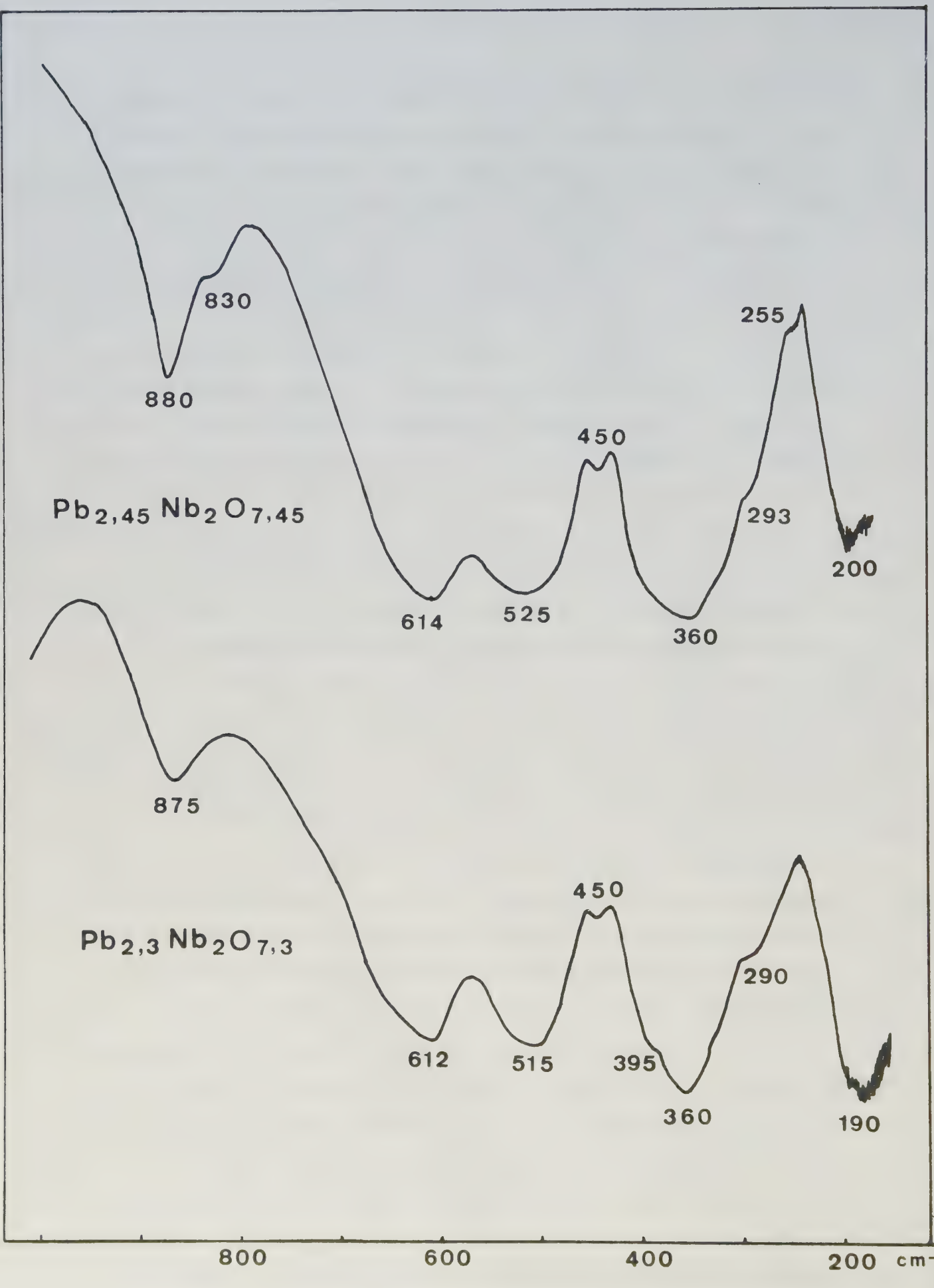


Figure IV-17 - Spectres d'absorption infra-rouge de deux niobates de plomb rhomboédriques.

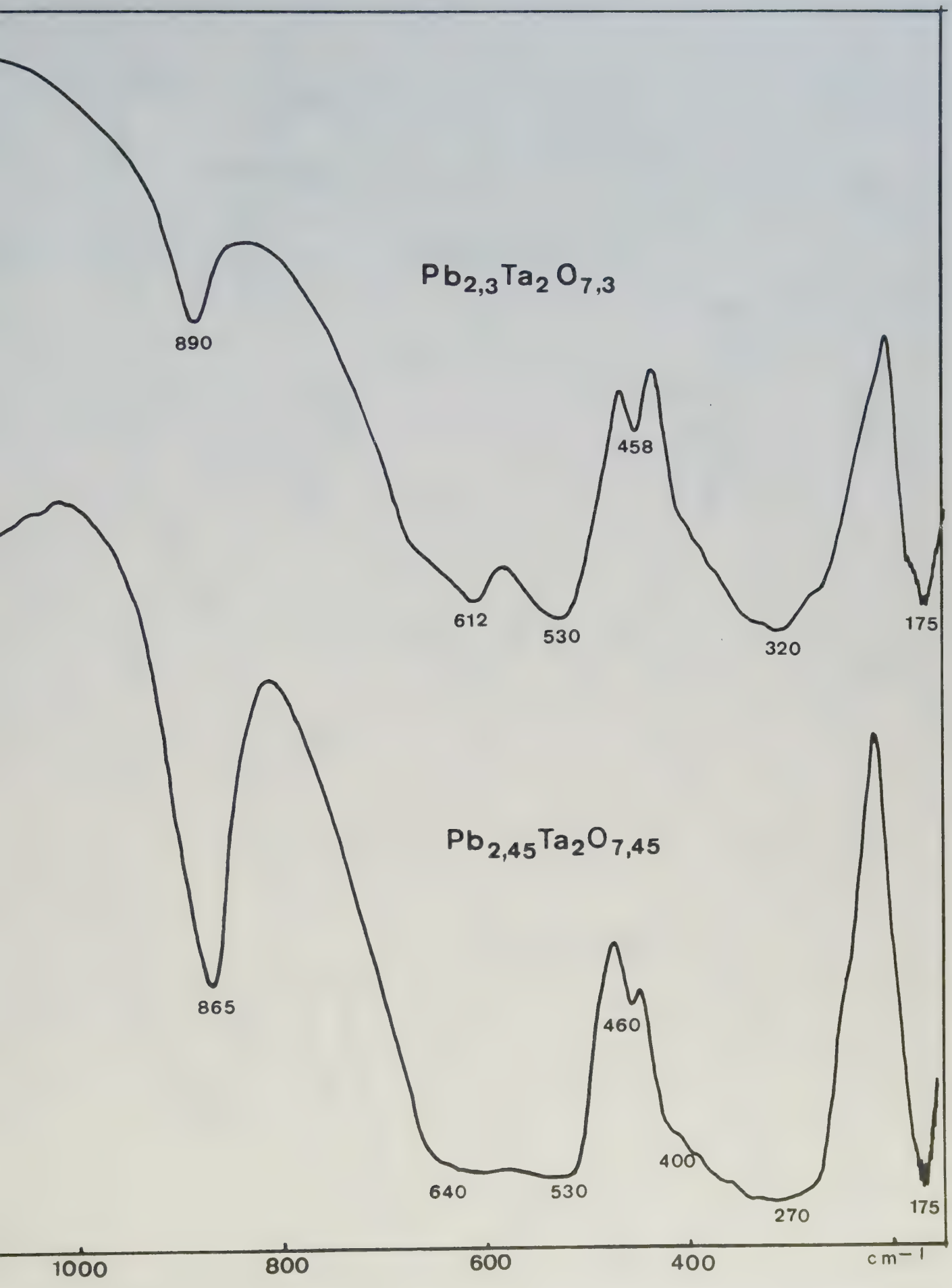
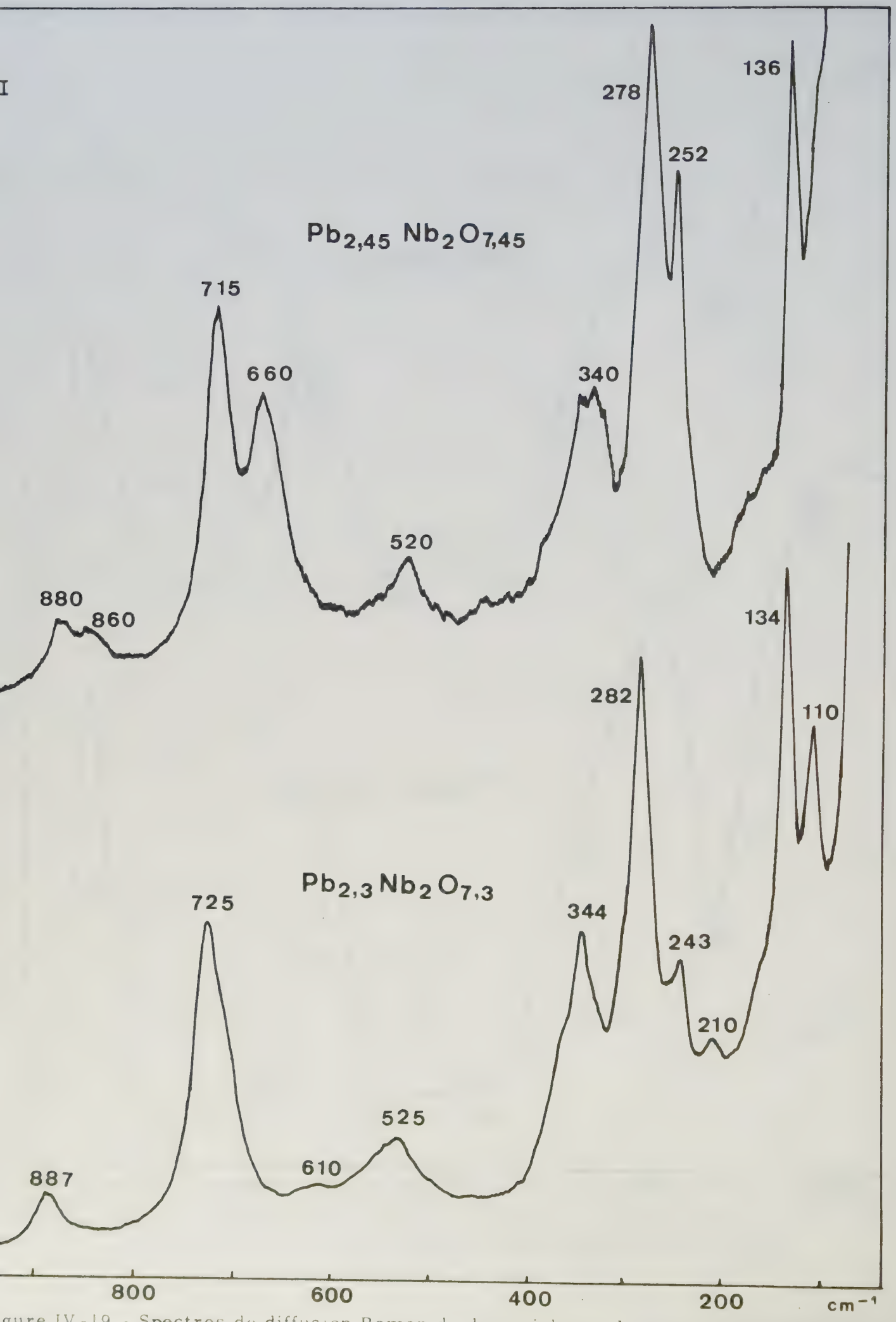


Figure IV-18 - Spectres d'absorption infra-rouge de deux tantalates de plomb rhomboédriques.



gure IV-19 - Spectres de diffusion Raman de deux niobates de plomb rhomboédriques

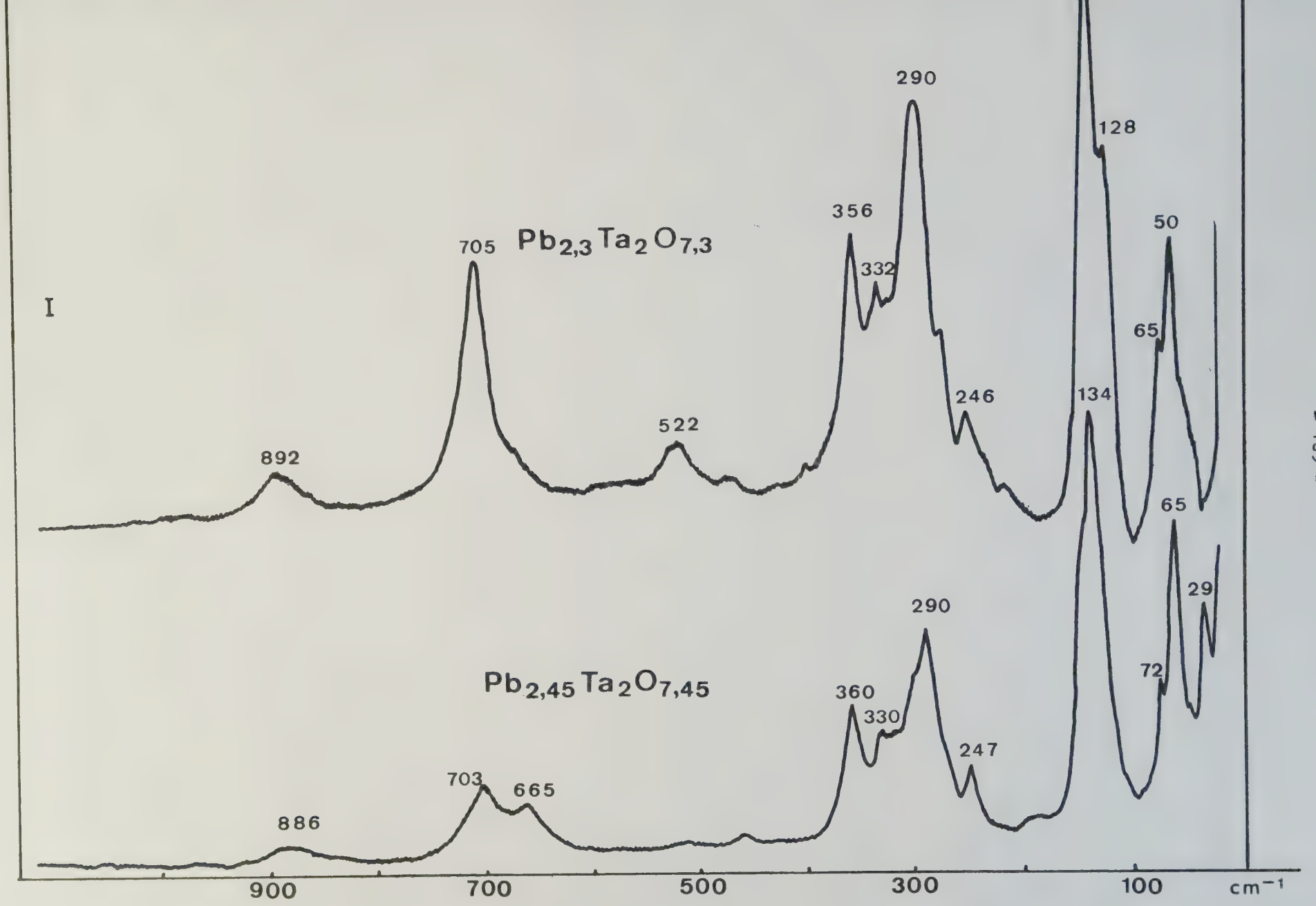


Figure IV-20 - Spectres de diffusion Raman de deux tantalates de plomb rhomboédriques.

IV - 6 - Comparaison de l'ensemble des résultats spectroscopiques pour les composés pyrochlore étudiés.

IV - 6 -a Comparaison des champs de force et cations rencontrés

Dans le tableau IV - 22 - nous présentons les constantes de force principales moyennes pour chaque famille de composés pyrochlores étudiés. Ces résultats permettent de faire les conclusions suivantes :

1) Pour les liaisons B-O (d), on observe une relation simple entre la constante de force et l'électronégativité du cation B^{n+}. Ainsi les plus fortes constantes d'élongation sont rencontrées dans les stannates et antimoniates. Par contre pour les familles d'éléments de transition, présentant une électronégativité proche (Ti, Zr, Hf ou Nb, Ta), c'est la variation du numéro atomique qui l'emporte sur la variation d'électronégativité. La variation des constantes de force pour deux éléments de transition situés l'un au dessous de l'autre dans le tableau périodique est toujours du même ordre de grandeur:

$$\frac{f(Nb\text{-}O)}{f(Ta\text{-}O)} \simeq \frac{f(Ti\text{-}O)}{f(Zr\text{-}O)} \simeq \frac{f(Zr\text{-}O)}{f(Hf\text{-}O)} \simeq 0,8 \text{ à } 0,9$$

Ces constantes d'élongation des liaisons B-O ont des valeurs proches de celles trouvées dans des composés de structure pérovskite dans laquelle les octaèdres s'enchaînent également par le sommet. Nous reparlerons des comparaisons des champs de force dans différentes structures d'oxydes mixtes dans le chapitre VI.

Les intéractions les plus fortes correspondent à celles définies entre deux liaisons B-O opposées dans un même octaèdre.

2) Les constantes de déformation angulaire sont fortes avec des valeurs proches de 1 N/cm. Elles sont caractéristiques de la géométrie de l'enchaînement des octaèdres.

	titanates	zirconates	hafnates	stannates	niobates	tantalates	antimoniates
d (N/cm)	1,30	1,51	1,61	1,91	1,38	1,55	2,16
a moyen	1,00	1,10	1,11	0,95	0,97	1,00	0,85
D	0,20	0,25	0,26	0,31	0,11	0,12	0,14
D'	0,24	0,25	0,22	0,39	0,35	0,30	0,35
longueur de B-O	0,195	0,209	0,209	0,205	0,196	0,196	0,194
masse (B) en gr (30)	47,90	91,22	178,49	118,69	92,91	180,95	121,75
électronégativité de B (16)	1,4	1,4	1,3	1,8	1,6	1,5	1,9

TABLEAU IV -22- Constantes de force moyennes pour les différentes familles de composés pyrochlores.

3) Comme dans tous les autres oxydes étudiés, (chapitre VI) on retrouve un champ fort dans les octaèdres et beaucoup plus faible autour du cation A en ce qui concerne l'environnement de ce cation, d'après la structure et la longueur des liaisons (0,23 et 0,26 nm), on attend des constantes de force plus élevées pour les liaisons A-O' que pour les liaisons A-O. Dans les composés du cadmium, on constate que l'on a bien des liaisons D' 2,5 fois plus fortes que les liaisons D. Par contre, dans les composés contenant des lanthanides, ces cations s'entourent de liaisons de force presque équivalentes. On peut expliquer ceci par la tendance qu'ont les ions lanthanides à former des liaisons ioniques alors que le cadmium peut s'hybrider sp, favorisant ainsi le renforcement relatif des liaisons A-O' linéaires et plus covalentes. Ceci va dans le même sens que l'abaissement du paramètre u qui entraine une plus grande différence de longueur entre les deux types de liaisons. Ceci a été noté par PANNETIER (28).

Mais, néanmoins, surtout pour les composés contenant des atomes de terre rare, la faible valeur de la longueur de la liaison Ln-O', allant dans le sens d'une liaison forte et assez covalente, est en contradiction avec nos résultats. Par contre ces résultats sont satisfaisants par rapport à l'expérience chimique : en effet il existe des composés $A_2B_2O_6$ pour lesquels la liaison A-O' est absente, ce qui semble plus en accord avec une constante de force faible. Il faut également remarquer que les valeurs des rayons ioniques sont très variables suivant les auteurs. La coordinence 8 selon SHANNON et PREWITT (31) ne corresponf peut être pas tout à fait au problème chimique dont nous parlons, puisqu'il ne s'agit pas ici d'un oxyde simple, mais d'un sous-réseau imbriqué dans le réseau des octaèdres. On peut aussi envisager une délocalisation statistique du cation A qui l'éloignerait des oxygènes O' et le rapprocherait de certains oxygènes O.

IV-6-b Apport de nos résultats spectroscopiques à la connaissance de la structure pyrochlore

Ce travail a permis la caractéristation de la structure pyrochlore par spectroscopie infra-rouge et Raman. Nous avons décrit

les spectres-type et donné l'attribution.

Il a permis la caractérisation des liaisons chimiques constituant la structure pyrochlore, et a confirmé l'existence de deux sous réseaux énergétiquement très différents et quasi-indépendants. La structure se maintient presque uniquement par les forces mises en jeu dans les octaèdres BO_6. Le deuxième réseau A_4O' peut être lacunaire en oxygène, comme en cations A, sans changer beaucoup l'énergie de l'ensemble, c'est-à-dire la rigidité de la structure.

BARKER (29) et PANNETIER (32, 33) ont calculé les énergies de réseau et les constantes de Madelung pour différents composés pyrochlores. Comme ces auteurs, nous retrouvons d'une manière générale, des interactions plus faibles pour les composés du type $A_2^{II}B_2^{V}O_7$ que pour les composés du type $A_2^{III}B_2^{IV}O_7$. Nous retrouvons également une rigidité du réseau moindre dans les composés $A_2B_2O_6$ que dans les composés $A_2B_2O_7$ correspondant. En effet le champ de force obtenu dans ces premiers composés est plus faible, alors que le défaut d'une liaison dans un agencement cristallisé devrait permettre le renforcement des autres liaisons. Donc, pour une rigidité équivalente, le champ de force devrait être légèrement plus élevé dans les composés $A_2B_2O_6$. Ce n'est pas le cas, car ils sont assez instables.

Par contre, les calculs d'énergie de réseau laissent penser que les composés $A_2^{II}B_2^{V}O_7$ sont plus stables que les composés $A_2^{III}B_2^{IV}O_7$. Or nos résultats ne vont pas dans ce sens. Ils montrent des différences de rigidité dans les structures liées essentiellement à l'électronégativité du cation B, donc à la covalence de la liaison B-O. Cette rigidité est donc à repenser avec chaque cation B. Il est assez normal de ne pas retrouver des résultats semblables par des méthodes spectroscopiques et les calculs d'énergie de réseau. En effet ces calculs ne considèrent que des forces électriques d'attraction, de répulsion et d'interaction or :

- D'une part les liaisons chimiques responsables de la cohésion de la structure ne sont pas des forces uniquement électriques mais peuvent être plus ou moins covalentes, ceci étant lié à des constantes chimiques telles que l'électronégativité.

- D'autre part, nous sommes en présence de deux grandeurs différentes : l'énergie de liaison (ΔH) ou énergie réticulaire uniquement liée à la force, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut déployer pour rompre une liaison et la rigidité représentée par la constante de force, qui est en relation avec le pourcentage de covalence de la liaison et donc tient compte davantage de la nature chimique des cation et anion considérés. Ceci a été défini à partir de composés simples comme HCl et NaCl par WEIGEL (34).

Dans les calculs d'énergie, on est obligé d'introduire les énergies de répulsion oxygène-oxygène. Les distances les plus courtes entre les oxygènes sont de 0,26 nm. Des calculs de champs de force ont été entrepris dans des structures présentant des octaèdres d'oxygène très comparables ($PbSb_2O_6$, $BaNb_2O_6$ et $LiNbO_3$) en introduisant des interactions oxygène-oxygène. Or ces constantes d'intéraction ont toujours été trouvées très faibles et il apparaît surtout une modification des autres interactions. Néanmoins les interactions entre les liaisons B-O ayant une forte valeur ($>$ 0,20 N/cm) ont dû être conservées. Cela entraîne donc surtout une augmentation sensible du nombre des interactions introduites avec un champ de force comparable. Etant donné le peu d'informations expérimentales, nous avons choisi dans le cas de la structure pyrochlore, de travailler avec un minimum de constantes de force en éliminant toutes les constantes faibles. C'est pour cela que nous n'avons pas introduit les intéractions oxygène-oxygène.

Si les spectres vibrationnels des stannates, zirconates, et hafnates correspondent à ce que l'on attendait, pour d'autre omposés

comme les titanates, les niobates et tantalates, nous avons observé des épaulements en absorption infra-rouge et des raies en diffusion Raman non prévues lors du dénombrement théorique. Ces raies deviennent importantes lorsque les structures sont plus complexes. Elles peuvent provenir de plusieurs phénomènes:

- Elles peuvent correspondre aux modes acoustiques dont on ne tient pas compte en se limitant aux fréquences principales du cristal, pour un vecteur d'onde $\vec{q}$ égal à zéro.

- Plus probablement elles peuvent traduire, pour certains composés pyrochlores, un écart à a symétrie idéale Oh:
  - soit une distorsion des octaèdres,
  - soit une délocalisation des cations autour de leurs sites théoriques,
  - soit des défauts de structure, provoquant une rupture dans l'association des octaèdres, ou des lacunes d'oxygène,
  - soit l'éxistence de micro-domaines annoncant une transformation de phase allotropique ou morphotropique, ou des propriétés physico-chimiques particulières.

conclusion

Après l'étude des composés $A_2^{III}B_2^{IV}O_7$ de structure pyrochlore, nous avons abordé les défauts de structure avec les niobates, tantalates et antimoniates: composés lacunaires, oxyfluorés, rhomboédriques. Bien que difficile, cette étude s'est avérée très riche. Mais, devant les arguments suggérant une symétrie moins élevée dans certains pyrochlores, nous avons recherché d'autres précisions par l'étude de la structure, par la diffraction des rayons X, d'un monocristal de niobate de plomb et zinc.

CHAPITRE V

Etude, par diffraction des rayons X, d'un monocristal de formule :

$Pb_{1,97} Nb_{1,767} Zn_{0,233} O_{6,62}$.

- Techniques et programmes utilisés
- Résultats structuraux
- Discussion sur les sites cristallographiques et les écarts à la symétrie cubique de certains composés pyrochlores.
- Complémentarité des techniques de rayons X et de spectroscopies infra-rouge et Raman avec l'étude spectroscopique des mélanges cationiques sur un même site cristallographique.

Introduction

Les spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman de certains composés pyrochlores, particulièrement les titanates et les niobates, suggèrent des écarts à la symétrie Fd3m. Ainsi nous avons pensé regarder ce qui se passait, au niveau de la symétrie et des sites particuliers, dans un monocristal pyrochlore, par diffraction des rayons X. Dans le cadre de travaux effectués au laboratoire sur les niobates et tantalates de plomb (SAINE (1) et CHUBB) et intéressée par les déduction de QUEMENEUR et all. (2) qui situent le zinc : Zn^{2+}, sur des sites 16 d du pyrochlore dans des composés $Pb_x Nb_y Zn_z O_{x+\frac{5}{2}y+z}$, nous avons entrepris l'étude de la structure du monocristal $Pb_{1,97}Zn_{1,767}Nb_{0,233}O_{6,62}$. Nous présentons dans ce chapitre les programmes utilisés et la partie expérimentale de l'étude cristallographique, les résultats obtenus. Puis nous sommes amenés à discuter plusieurs points :

- Les difficultés rencontrées dans ces structures et les possibilités de détourner ces difficultés.

- La symétrie et les sites occupés dans ces niobates.

- Le comportement du plomb et du zinc dans ces cristaux pyrochlores.

V - 1 - Premiers essais d'étude structurale par diffraction des rayons X, d'un monocristal pyrochlore contenant du plomb, niobium et zinc

Par synthèse sèche, (à partir des oxydes : 3 PbO + Nb_2O_5 + ZnO à 1300°C et refroidissement programmé à 20°C par heure, nous avons obtenu de beaux cristaux, allant d'une couleur jaune pâle au marron foncé, appartenant à une solution solide ternaire, mentionnée par QUEMENEUR (2, 3). Nous avons effectué une analyse chimique fine à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing. Les données cristallographiques ont d'abord été déterminées par l'étude des clichés de cristal tournant et de Weissenberg. En tenant compte d'une maille cubique Fd3m, les paramètres ont été confirmés et les intensités diffractées obtenues à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips,

jusqu'à un angle θ de 30 ° (radiation Kα du molybdène et monochromateur en graphite). Nous avons effectué les corrections de Lorentz polarisation et les corrections d'absorption de façon très soigneuse ($\rho = 538\ cm^{-1}$) le cristal ayant été usé suivant une forme sphérique (toute cette partie expérimentale sera détaillée ultérieurement lorsque nous parlerons du deuxième cristal étudié). La détermination des fonds continus a été réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage $Fc = f(\theta)$. Nous avons conservé 87 réflexions non nulles supérieures à deux fois l'écart-type. Or nous n'avons pas pu obtenir un meilleur facteur de reliabilité que 0,15 non pondéré, et 0,13 en pondérant les taches faibles. Malgré plusieurs essais dans le groupe Fd3m, nous avons toujours eu divergence de l'affinement des facteurs d'agitation thermique et spécialement pour les atomes de plomb. Une série différence ne signalait rien, sinon des pics encore importants aux abords des atomes de plomb.

Or, si l'on regarde les intensités de diffraction, on s'aperçoit qu'il existe des taches non nulles correspondant aux sites "32 e" et quelques taches d'intensité faible "interdites" par le groupe spatial Fd3m (par exemple 0 0 14, 0 4 14, 0 6 12, 0 8 10 avec des intensités de l'ordre de 8 à 10 %). Ces taches "interdites" sont faibles mais se voient néanmoins sur les clichés de Weissenberg. Elles ont déjà été signalées par certains auteurs comme JACOBONI (4) lors de son étude du monocristal de formule : Rb Co Cr F_6. Cet auteur signale, pour expliquer des taches supplémentaires non significatives, les travaux de PABST (5) sur la ralstonite qui conclut à l'intervention de la diffraction secondaire (effet Renninger). Dans ce cas, et pour une symétrie cubique, il apparaît certaines taches qui ne doivent pas être prises en compte dans l'étude de la structure.

Au lieu d'éliminer les taches génantes, nous avons préféré reprendre ce travail dans un groupe moins symétrique, sous groupe de Fd3m. Si les positions atomiques appartiennent bien au groupe cubique, après affinement, nous les retrouverons par les correspondances ; et s'il existe des atomes qui s'écartent de la symétrie cubique, on ne peut les appréhender qu'en ne postulant pas cette

symétrie à priori. Pour les différents éléments de symétrie, nous avons vérifié la correspondance des intensités des réflexions h k l que nous possédions. L'axe ternaire semblait mieux vérifié que les autres éléments. Nous avons donc choisi de recommencer l'étude structurale dans le groupe spatial $R\bar{3}$. N'ayant pas enregistré la première fois tout l'espace réciproque voulu, nous avons préparé un autre cristal.

V-2 - Préparation du monocristal

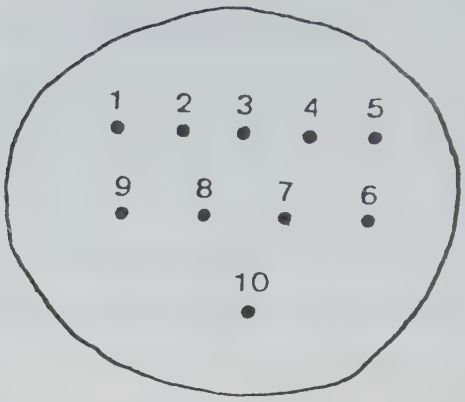
A partir des oxydes PbO jaune en poudre (Touzart et Matignon) Nb_2O_5 99,9 % (Touzart et Matignon) ZnO RP pour analyses (Prolabo) mélangés et broyés dans des proportions $3PbO - ZnO - Nb_2O_5$, nous avons pastillé les échantillons sous une pression de 200 kg/cm^2, chauffé à 1300°C dans un four à moufle CIF SM 5 puis refroidi de 20°C par heure. Nous avons choisi, à l'aide des clichés de Weissenberg, un monocristal de couleur marron clair, de dimensions 0,8 x 0,5 x 0,6 mm. Afin d'effectuer les corrections d'absorption très soigneusement, nous avons usé ce cristal suivant une forme sphérique, en le faisant tourner dans un flux d'air, sur un papier de verre très fin. Il fut ensuite nettoyé à l'aide de brosses et par ébullition dans une solution d'acide nitrique.

V-3 - Données cristallographiques

Les intensités diffractées ont été mesurées sur la moitié du champ réciproque, dans un système d'axes hexagonaux, à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips avec un balayage $\theta - 2\theta$ jusqu'à 30° de la radiation Kα du molybdène et un monochromateur de graphite. La détermination des fonds continus a été réalisée en mesurant deux valeurs de part et d'autre de chaque tache de diffraction. Nous avons effectué les corrections de Lorentz-polarisation et les corrections d'absorption avec $\rho = 532\ cm^{-1}$ et $R = 13,1$ en considérant une forme cristalline sphérique.

Figure V-1

Points sur la section du cristal ayant servi à l'analyse par la microsonde électronique de castaing.



points	Pb mol %	Zn mol %	Nb mol %
1	48,61	5,63	45,76
2	48,86	5,52	45,62
3	48,92	5,67	45,39
4	49,55	5,87	44,54
5	49,96	5,71	44,35
6	50,08	5,82	44,12
7	50,44	5,91	43,62
8	51,19	6,12	42,69
9	50,43	6,05	43,53
10	50,68	6,15	43,20
moyenne de gauche à droite	49,57	5,88	44,58
moyenne de haut en bas	49,86	5,84	44,29
erreur max.	$\pm$ 0,74	$\pm$ 0,05	$\pm$ 0,66

Tableau V-2 - Analyse chimique du cristal $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$ à la microsonde électronique de Castaing

Nous avons obtenu 390 réflexions non nulles, indépendantes dans le groupe spatial $R\bar{3}$ et supérieures à deux fois l'écart-type.

V - 4 - Analyse chimique par la microsonde électronique de Castaing

L'analyse a été effectuée sur des surfaces polies du monocristal à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA MS 46 au laboratoire de minéralogie cristallographie à l'Université Pierre et Marie Curie par M. de Saint-Paul et M. Desnoyer. Les mesures ont été effectuées sous une tension accélératrice des électrons de 25 kV et un courant échantillon de 30 nA. Trois échantillons ont été utilisés : un monocristal d'anglesite naturelle : $PbSO_4$, un monocristal synthétique de $KNbO_3$ et un cristal d'oxyde de zinc ZnO. Les données des étalons et des échantillons ont été traités sur ordinateur à l'aide du programme EMPADR VII (7) pour les corrections de temps mort d'absorption de rétrodiffusion et de fluorescence. Les incertitudes sur les teneurs des éléments analysés ont été déduites de courbes d'erreurs statistiques tenant compte des comptages totalisés sur les étalons et les échantillons (6).

Or cette analyse effectuée sur une dizaine de points sur une coupe du cristal (Fig. V-1) a donné des résultats d'inhomogénéité. Les écarts de teneur en plomb, niobium et zinc aux différents points sont nettement supérieurs aux erreurs. Nous présentons dans le tableau V-2 les résultats de l'analyse à la microsonde électronique point par point. La cristallogénèse s'est effectuée de façon inhomogène mais régulièrement le long d'un diamètre.

V-5 - Séries différences et affinements de la structure

Nous avons affiné les facteurs de structure et tracé les séries différences à l'aide du programme AFFINE sur un ordinateur CII IRIS 80.

Un premier affinement sur le facteur d'échelle, la multiplicité et le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes de plomb

a abaissé le facteur de reliabilité jusqu'à 0,11. Les autres facteurs d'agitation thermique avaient été fixés à des valeurs moyennes trouvées dans les publications : 1,5 pour le niobium et 1 pour les autres atomes.

A ce moment nous avons effectué plusieurs séries différences :

- en éliminant la contribution des atomes de niobium et zinc sur les sites 16 c et 80 % de plomb sur les sites 16 d.
- en éliminant les atomes de plomb (16 d) niobium et zinc (16 c) et les oxygènes (48 f).
- en éliminant les atomes de plomb (16 d) de niobium (16 c) et d'oxygène (48 f).

Sur ces séries différences on voit :

- des pics bien formés au niveau des positions 8 b et d'autres faibles mais nets correspondants à des positions 32 e.
- des pics très déformés (figure V-3) et assez loin de la forme sphérique pour les 20 % d'atomes de plomb (sites 16 d) non éliminés.

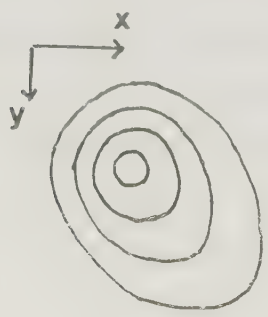


Figure V-3

Pics de densité électronique en sites 16 d, calculée en conservant 20 % des atomes de plomb.

Nous avons affiné sur la multiplicité du plomb, les facteurs d'agitation anisotrope du plomb, la multiplicité de l'atome d'oxygène placé dans les sites 8 b. Malgré plusieurs approches différentes, l'affinement converge toujours vers la moitié des sites 8 b seulement occupés. Or la formule chimique donne un surplus d'oxygène que nous avons placés sur les sites 32 e. Le facteur de reliabilité n'est amélioré par ce fait que de 0,1 %, ce qui n'est guère convaincant. Pourtant nous

pensons que certains atomes d'oxygène sont bien déplacés en sites 32 e à cause de la concordance d'un certain nombre de faits :

- les pics nets des séries différences,
- la convergence des affinements vers une multiplicité 1/2 des sites 8 b.
- L'amélioration des taches "32 e" signalées précédemment
- L'impossibilité de placer des atomes de zinc sur ces sites 32 e, car alors il y aurait plus d'atomes de plomb que de sites 16 d prêts à les recevoir. Nous excluons ici, à cause de la trop haute température de synthèse, la possibilité d'avoir des cations Pb^{IV} au centre des octaèdres. Mais nous avons rencontré cette possibilité lors de l'étude du composé $Pb_3Ta_2O_8$ (10). A basse température, nous avons obtenu un composé pyrochlore cubique qui se transformait dans une symétrie quadratique à plus haute température. Certainement le composé cubique ne peut exister, avec une telle proportion de plomb, que si des cations Pb^{IV} se placent au centre des octaèdres. Ceci est à rapprocher des niobates d'étain $Sn_3Nb_2O_8$ signalés par BRISSE et coll (11), dans lesquels l'étain serait en partie à l'état Sn^{4+} au centre des octaèdres d'oxygène.

paramètres de maille: a=b=0,7476 ± 0,0003 nm ; c=1,8315 ± 0,0007nm; $\alpha = \beta = 90°00$; $\gamma = 120°00$

(a cubique correspondant = 1,0573 ± 0,0004 nm)

		mult	X	Y	Z	B, β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb	3b	0,158	0,000	0,000	0,500	0,0115	0,0115	0,0005	0,006	0,000	0,000
Pb	9e	0,494	0,500	0,000	0,000	0,0115	0,0113	0,0005	0,006	0,000	0,000
Nb	3a	0,147	0,000	0,000	0,000	0,005	0,005	0,0006	0,002	0,000	0,000
Nb	9d	0,442	0,500	0,000	0,500	0,005	0,005	0,0006	0,002	0,000	0,000
Zn	3a	0,019	0,000	0,000	0,000	0,83					
Zn	9d	0,058	0,500	0,000	0,500	0,85					
Ox	18f	1,000	0,127	0,877	0,186	1,02					
Ox	18f	1,000	0,124	0,874	0,938	1,06					
Ox	6c	0,167	0,000	0,000	0,375	1,00					
Ox	18f	0,015	0,380	0,620	0,110	1,00					
Ox	6c	0,005	0,000	0,000	0,411	1,00					

sites cubiques correspondants	mult	X	Y	Z
16d	0,323	0,500	0,500	0,500
16c	0,295	0,000	0,000	0,000
16c	0,038	0,000	0,000	0,000
∿ 48f	1,000	0,312	0,125	0,125
8b	0,083	0,375	0,375	0,375
∿ 32e	0,020	0,411	0,411	0,411

Nb - O = { 0,1956(5)nm ; 0,1991(5)nm ; 0,1984(5)nm }

Pb - O = { 0,2716(6)nm ; 0,2690(6)nm ; 0,2758(6)nm }

Pb - O' = 0,2290(5)nm

0,2790(6) < O - O$_{oct}$ < 0,2848(6)nm

$\widehat{O\text{-}B\text{-}O}$ = { 90°32 ; 89°68 ; 88°89 ; 91°09 ; 88°24 ; 91°74 }

Tableau V-4 : Résultats structuraux du monocristal $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$.

V-6 - Résultats et discussion

L'affinement a convergé vers les résultats présentés sur le tableau V-4 avec un facteur de reliabilité pondéré par $1/\sigma^2$ de 0,086. Le facteur de reliabilité non pondéré s'abaisse à 0,043 si l'on ne considère que les taches fortes. Dans ce cas, nous avons supprimé de l'affinement les taches observées correspondant à $Fo < 60$ alors que le facteur de structure le plus élevé a une valeur $Fo = 616$. On a :

$$F_o \text{ supprimés} < \frac{Fo \text{ maximum}}{10} = 10\ \%\ Fo \text{ max.}$$

$$R = 0,043$$

Donc le facteur de reliabilité de 0,086 obtenu est assez médiocre mais d'une part, ce sont les taches faibles qui sont surtout entachées d'erreurs et d'autre part l'affinement a toujours convergé vers ces résultats, les autres hypothèses ayant abouti à des facteurs de reliabilité beaucoup plus mauvais. Le fait que R ne baisse pas au dessous de 0,08 peut s'expliquer par l'inhomogénéité du cristal, la forte absorption de ces composés, et le comportement particulier du plomb.

Ces résultats méritent quelques développements :

1) L'affinement, conduit dans une symétrie $R\bar{3}$, aboutit à des positions atomiques très proches des positions classiques du groupe spatial Fd3m. Seuls les atomes d'oxygènes en sites "48 f" s'écartent légèrement des positions cubiques, ce qui confirme l'hypothèse de distorsions des octaèdres.

2) Il est tout à fait étonnant que, dans ce cristal contenant assez peu de zinc, on ait encore la symétrie cubique avec de très fortes proportions de plomb sur les sites "16 d" alors que, pour les niobates de plomb, les composés à forte teneur en plomb sont rhomboédriques. Or il semble qu'il n'y ait pas impossibilité à ce que des cations Pb^{2+} occupent tous les sites "16 d", mais ce sont les atomes d'oxygène en "8 b" qui ne peuvent dépasser une limite proche de la moitié des sites occupés. Nous rapprochons ces résultats des travaux de MEUNIER et GALY (12, 13), ou WEIGEL sur les oxydes de plomb (14). A cause de la

paire d'électrons libres E, les cations Pb^{2+} n'ont pas tendance à former des structures compactes, mais se ménagent des espaces, formant des liaisons Pb-Pb (15). Dans le cas de la structure pyrochlore, les doublets de Pb^{2+} préfèrent qu'une lacune sur deux soit inoccupée.

En effet les distances Pb-Pb comprenant les paires E doivent avoir une valeur minimum de 0,38 nm. Dans la structure pyrochlore ici décrite, la distance Pb-Pb, de 0,458 nm, ne laisse pas la place d'un atome d'oxygène. TREHOUX (16,17) a obtenu des limites semblables avec des cations Bi^{3+} pour des pyrochlores :

$$K_{1,14}Bi^{3+}_{0,37} \qquad Bi^{3+}_{0,27}\ Bi^{5+}_{0,73}\ O_{5,85}(H_2O)_{0,95}$$

Il attribue cette limite d'occupation à la présence de molécules d'eau en site 32 e. Dans le cristal que nous avons étudié, comme leur nombre correspond, il est probable que les atomes d'oxygène se déplacent vers les sites 32 e lorsque le site 16 d proche est vacant.

3) En ce qui concerne la symétrie des composés pyrochlore, nous avons été obligé d'affiner cette structure dans le groupe $R\bar{3}$ car les essais d'affinement dans le groupe Fd3m n'ont pas permis d'abaisser le facteur de reliabilité au dessous de 0,13. D'autres auteurs ont traité des structures pyrochlores avec une symétrie triclinique (18). En fait, on retrouve les positions atomiques du groupe cubique. C'est au niveau de l'agitation thermique, et particulièrement celle du plomb, que la levée des contraintes du groupe cubique permet un meilleur affinement.

Les essais de déplacements de certains cations Pb^{2+} près des positions particulières n'ont pas amélioré le facteur R. Pourtant si les taches "32 e" et "interdites" sont en partie provoquées par les oxygènes déplacés dans des positions "32 e", elles sont également provoquées par les atomes de plomb car, sur les clichés de Weissenberg, elles apparaissent plus intenses pour les cristaux $Pb_{1,97}Zn_{0,233}Nb_{1,767}O_{6,62}$ que pour les composés $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ mais présentes dans les deux cas.

Or c'est surtout la concentration des atomes de plomb qui varie entre les deux produits. L'amélioration de l'affinement lorsque l'on abaisse la symétrie provient en grande partie de la levée des contraintes au niveau de l'agitation thermique des cations. Malgré l'échec des essais de déplacements des ions Pb^{2+}, il est probable que ces ions aient un comportement particulier mais anharmonique d'un site à l'autre ou d'une maille à l'autre.

3) Nous voudrions revenir sur la formule chimique. En effet, QUEMENEUR (2) annonce une solution solide large de niobates de plomb et zinc, avec de fortes proportions en zinc en sites 16 d. Or nous avons opéré par synthèse sèche à l'air dans les conditions mêmes décrites par les auteurs, et obtenu des teneurs en zinc nettement moindres dans les produits finaux. Or QUEMENEUR attribue la perte de poids uniquement au départ de l'oxyde de plomb PbO, ce qui est erroné. Il est obligé de cuire entre 1 et 500 heures pour obtenir des composés pyrochlores purs appartenant à une même solution solide. Avec de telles différences de temps de cuisson il est impossible de déduire la formule chimique des pertes de poids. SLEIGHT (19) qui substitue le cadmium par du zinc dans le composé $Cd_2Nb_2O_7$ ne réussit qu'en opérant sous pression et obtient, avec de faibles teneurs en zinc, des mailles déformées. En fait, il semble très difficile d'obtenir des composés pyrochlores cubiques contenant des ions de petite taille comme Zn^{2+} en sites 16 d.

Ceci souligne l'importance d'une analyse chimique soigneuse des produits obtenus, surtout en ce qui concerne les solutions solides ternaires non stoechiométriques.

V-7 - Etude spectroscopiques de mélanges cationiques et composés dopés. Complémentarité des recherches cristallographiques par diffraction des rayons X et par spectroscopie infra-rouge et Raman.

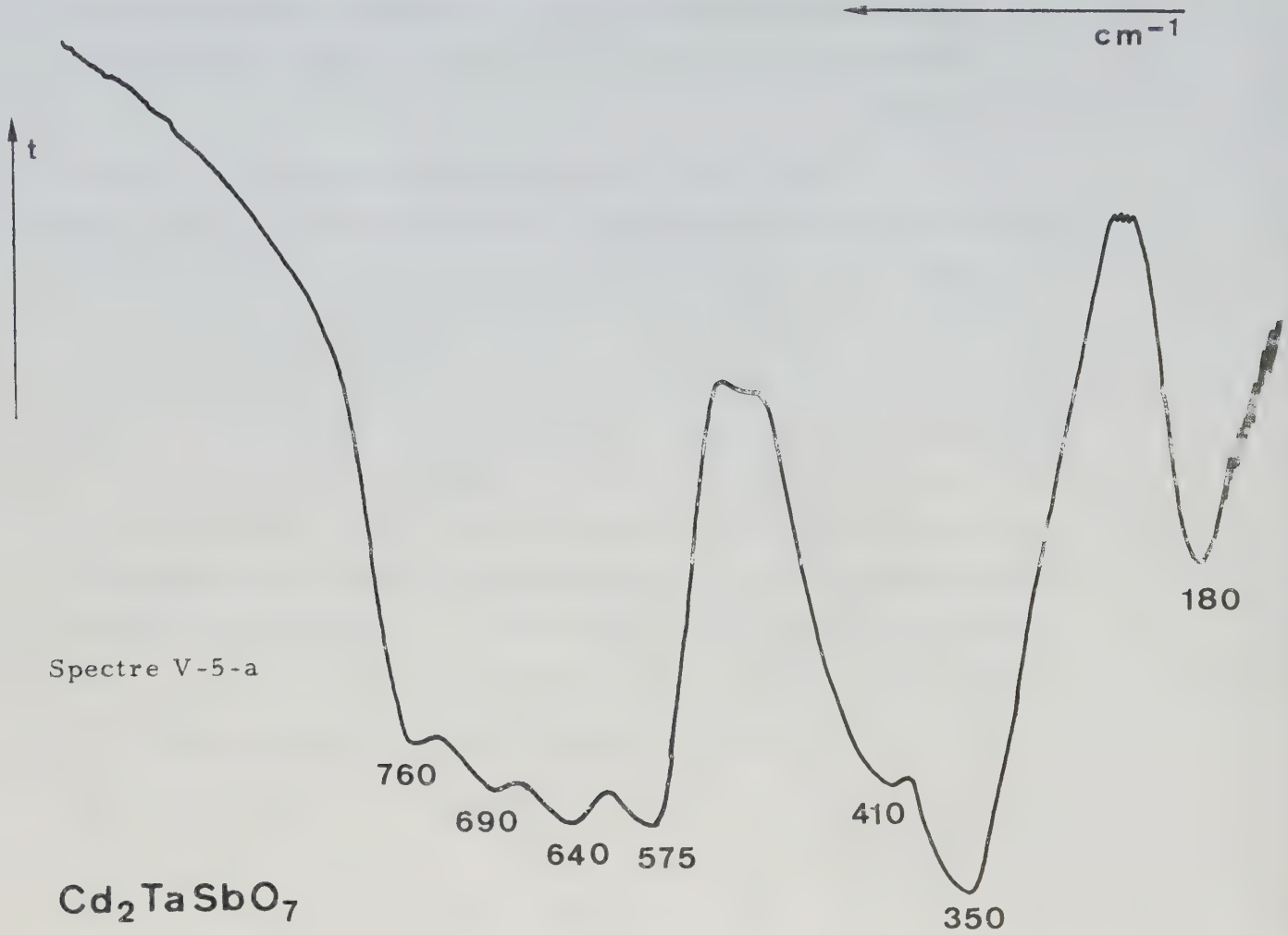
Alors que la méthode de diffraction des rayons X étudie les problèmes cristallographiques statistiquement et à longue distance, les techniques de spectroscopie infra-rouge et Raman aborde les phénomènes à courte distance. Il est quelquefois malaisé, par les rayons X, de résoudre des structures présentant des mélanges cationiques sur des sites cristallographiques équivalents. Il est donc intéressant de s'aider par d'autres méthodes. Afin de préciser l'aide que pourraient apporter les spectroscopies infra-rouge et Raman à la détermination des structures pyrochlores nous avons entrepris la synthèse et l'étude d'un certain nombre de composés présentant des mélanges cationiques sur les sites 16 c ou 16 d.

A partir des composés que nous avions étudiés : titanates, stannates, niobates, tantalates, nous avons substitué 10, 20 ou 50 % des atomes A ou B par Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Sb^{5+}, Y^{3+}. Malheureusement, nous avons obtenu très peu de spectres de diffusion Raman de bonne qualité et la plupart des spectres d'absorption infra-rouge sont identiques à ceux des composés purs, avec des bandes plus larges. Nous ne donnerons ici que les quelques spectres les plus intéressants. Nous passerons successivement en revue les différents cas que nous avons rencontrés :

V-7-a - Mélanges cationiques sur les sites 16 c, centres des octaèdres.

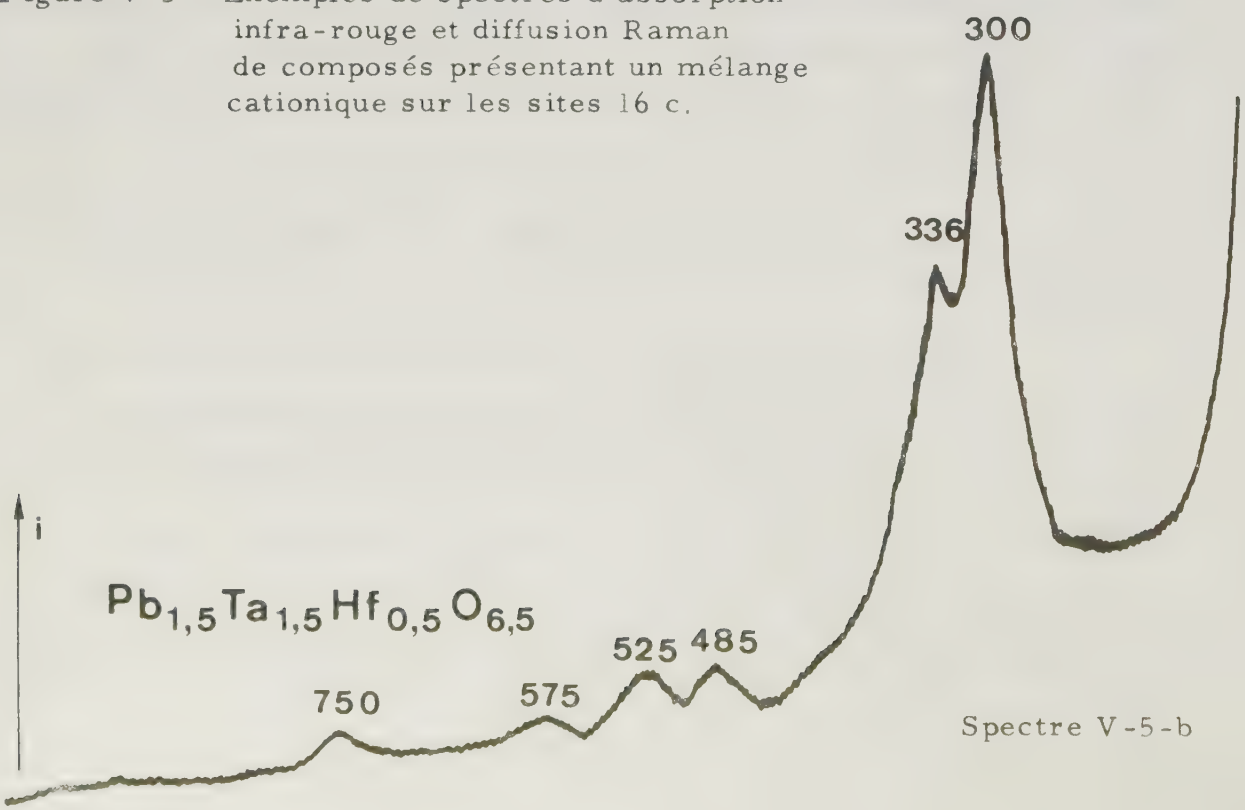
Si les atomes situés aux centres des octaèdres ne sont pas tous de même nature chimique, la raie de plus haute fréquence est élargie, dédoublée ou même détriplée (spectre V-5-a de Cd_2TaSbO_7).

En ce qui concerne les spectres de diffusion Raman, il y a élargissement de la raie de faible intensité située vers 580-600 cm^{-1} et surtout élargissement ou dédoublement, lorsque les cations considérés



Spectre V-5-a

Figure V-5 - Exemples de spectres d'absorption infra-rouge et diffusion Raman de composés présentant un mélange cationique sur les sites 16 c.



Spectre V-5-b

sont suffisamment différents, de la raie A1g (500 cm^{-1}). Ainsi sur le spectre V-5-b de $Pb_{1,5}Ta_{1,5}Hf_{0,5}O_{6,5}$ on voit deux raies à 480 et 525 cm^{-1} alors que le reste du spectre ne présente pas de particularités.

Pour les composés dopés, il faut être très prudent dans l'attribution des bandes. Nous prendrons l'exemple du composé dont nous avons déterminé la structure sur monocristal. Le spectre infra-rouge (figure V-6) est très voisin du spectre de $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$, par contre sur le spectre Raman (figure V-6) certaines raies sont plus apparentes et dédoublées : la raie située à 580 cm^{-1} est légèrement dédoublée, la raie A1g située à 500 cm^{-1} est très élargie, à cause du mélange zinc-niobium dans les octaèdres. Vers 120 cm^{-1} il y a également dédoublement de la raie très intense que nous avons attribuée à des liaisons Pb-O. Ces raies varient en intensité l'une par rapport à l'autre, dans les différents spectres que nous avons enregistrés. Sans une étude approfondie, il est tentant d'attribuer une de ces raies aux liaisons Pb-O et l'autre aux liaisons Zn-O, le zinc se situant alors dans les sites "16 d"- Or, lors de notre étude de structure sur monocristal, l'analyse chimique par la sonde électronique de Castaing exclut totalement la possibilité du zinc en site 16 d. D'autre part ces deux raies sont présentes sur les spectres des niobates de plomb déformés (chapitre IV), donc probablement dues aux mouvements de liaisons Pb-O de force différente . De même la raie située à plus de 700 cm^{-1} se dédouble à 742 et 790 cm^{-1} et suggère l'existence de défauts dans la structure au niveau des octaèdres: micro-domaines ou rupture dans l'association des octaèdres par exemple.

V-7-b - Mélanges cationiques sur les sites 16 d

Nous avons obtenu des spectres caractéristiques de composés présentant un mélange cationique en site 16 d pour des titanates et stannates de terre rare et d'yttrium (figure II-9, chapitre II) avec apparition de plusieurs raies au lieu d'une seule à 240-250 cm^{-1} et 320-350 cm^{-1}. Les deux raies situées au-dessous de 180 cm^{-1} doivent également être dédoublées mais nous n'avons pas pu obtenir les spectres dans l'infra-rouge lointain.

Les spectres infra-rouge des niobates et tantalates, que

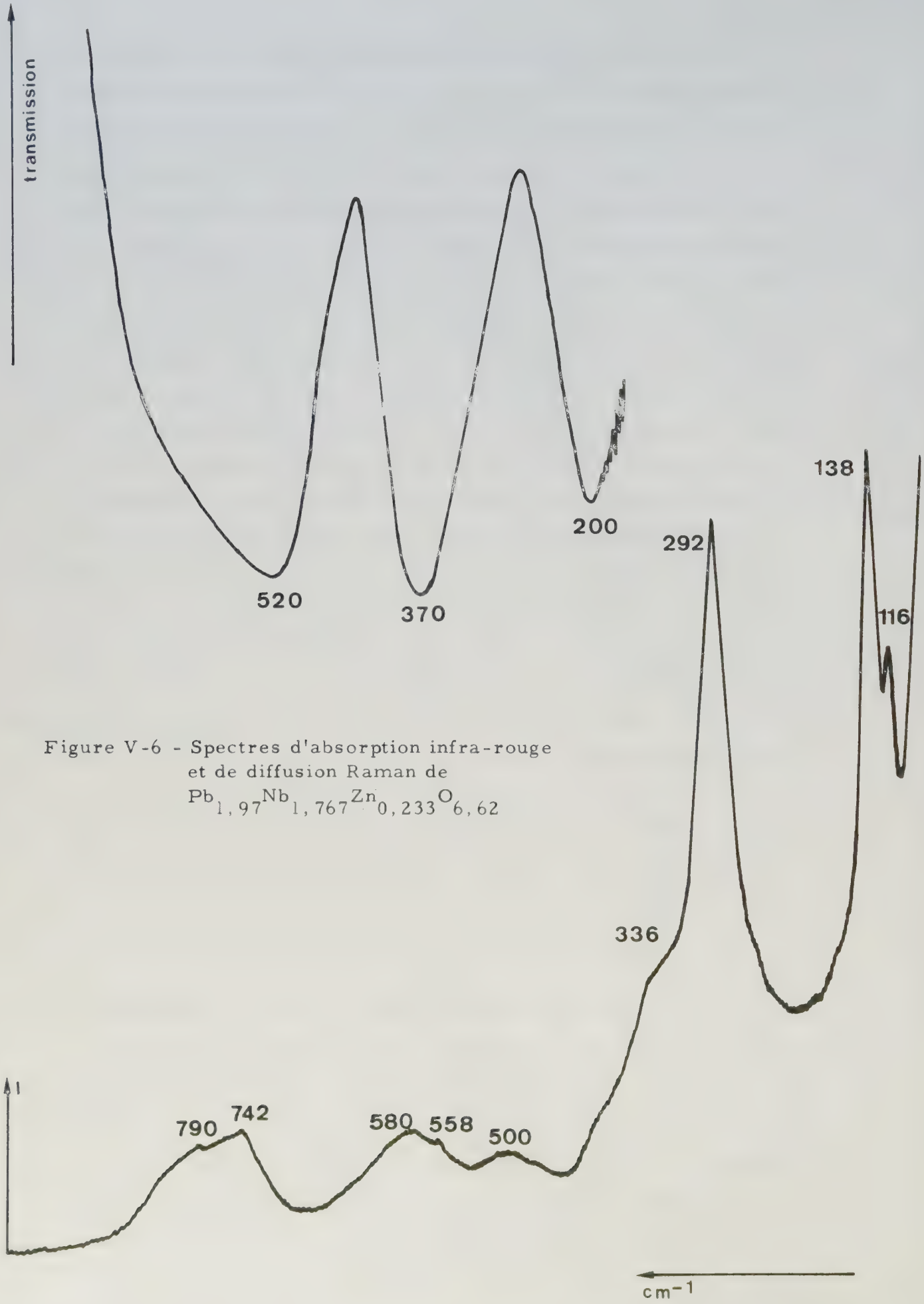


Figure V-6 - Spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman de $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$

nous avons préparés, avec un mélange de cations A, étaient identiques aux spectres des composés purs. De même, les spectres de diffusion Raman de tous ces composés étaient mal résolus et très proches des spectres des composés purs.

V-7-c - Cations en positions particulières - nouveaux composés -

A partir des mélanges d'oxydes PbO, Nb_2O_5, Ta_2O_5 et Al_2O_3 en chauffant à l'air à 900° ou 1000° pendant six heures, nous avons préparé un certain nombre de niobates et tantalates de plomb dopés avec de l'aluminium. Nous sommes partis de formules correspondant à : $3,5\ PbO\ 2B_2O_5\ xAl_2O$ (B = Nb, Ta) ou x est égal à 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1. Avec de légères variations de plomb, niobium ou tantale et aluminium (jusqu'à 20 %) nous avons toujours obtenu les mêmes résultats sur les spectres X, c'est à dire ceux de composés pyrochlores cubiques de maille a = 1,056 nm et les spectres infra-rouge et Raman dont nous donnons quelques exemples sur les figures V-7-a, b, c, d. N'ayant pas étudié la solution solide, nous ne proposons pas de formule chimique plus précise. En effet, étant donné la non stoéchiométrie de ces produits et ayant opéré par synthèse sèche à l'air (début du chapitre V) nous pensons que seule une analyse chimique fine sur monocristal peut déterminer la formule exacte.

Néanmoins, malgré ces réserves, les spectres vibrationnels obtenus sont très particuliers :

Sur les spectres d'absorption infra-rouge (figure V-7-a et c.) plusieurs bandes très fines apparaissent avec des intensités croissantes avec la proportion d'aluminium introduite : 390 cm^{-1}, 452 cm^{-1}, 590 cm^{-1}, 640 cm^{-1}, 1350 cm^{-1}.

Au dessous de 1000 cm^{-1}, les spectres de diffusion Raman (figure V-7-b et d) sont tout à fait semblables à ceux des composés non dopés $P_{1,5}B_2O_{6,5}$ (B = Nb, Ta). Et il apparait deux raies supplémentaires à 1030 cm^{-1} et 1058 cm^{-1} dont l'intensité est croissante avec la proportion d'aluminium introduite. Ces raies sont

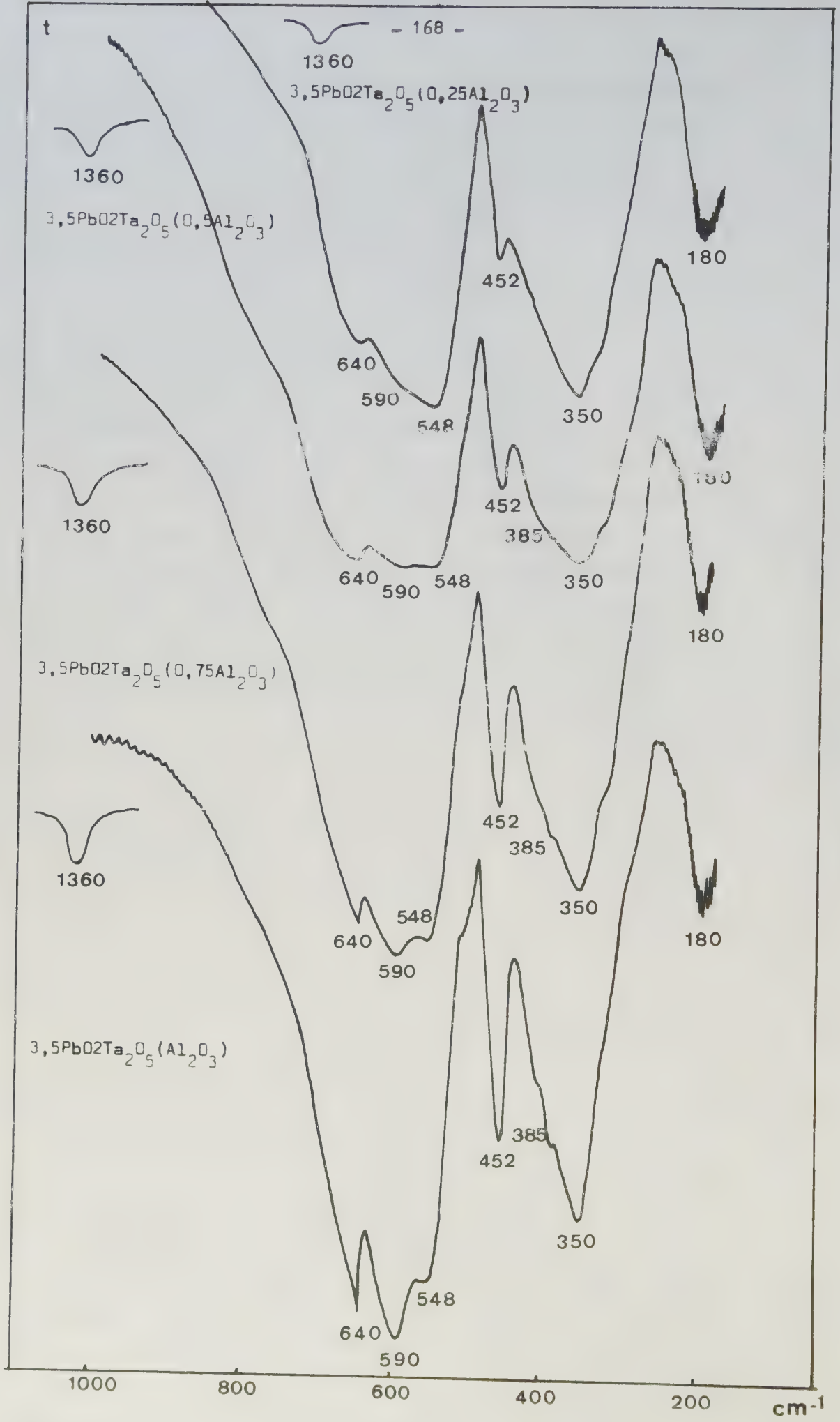


FIGURE V-7-a : Spectres d'absorption infra-rouge des composés :

$3,5PbO\ 2Ta_2O_5\ xAl_2O_3$

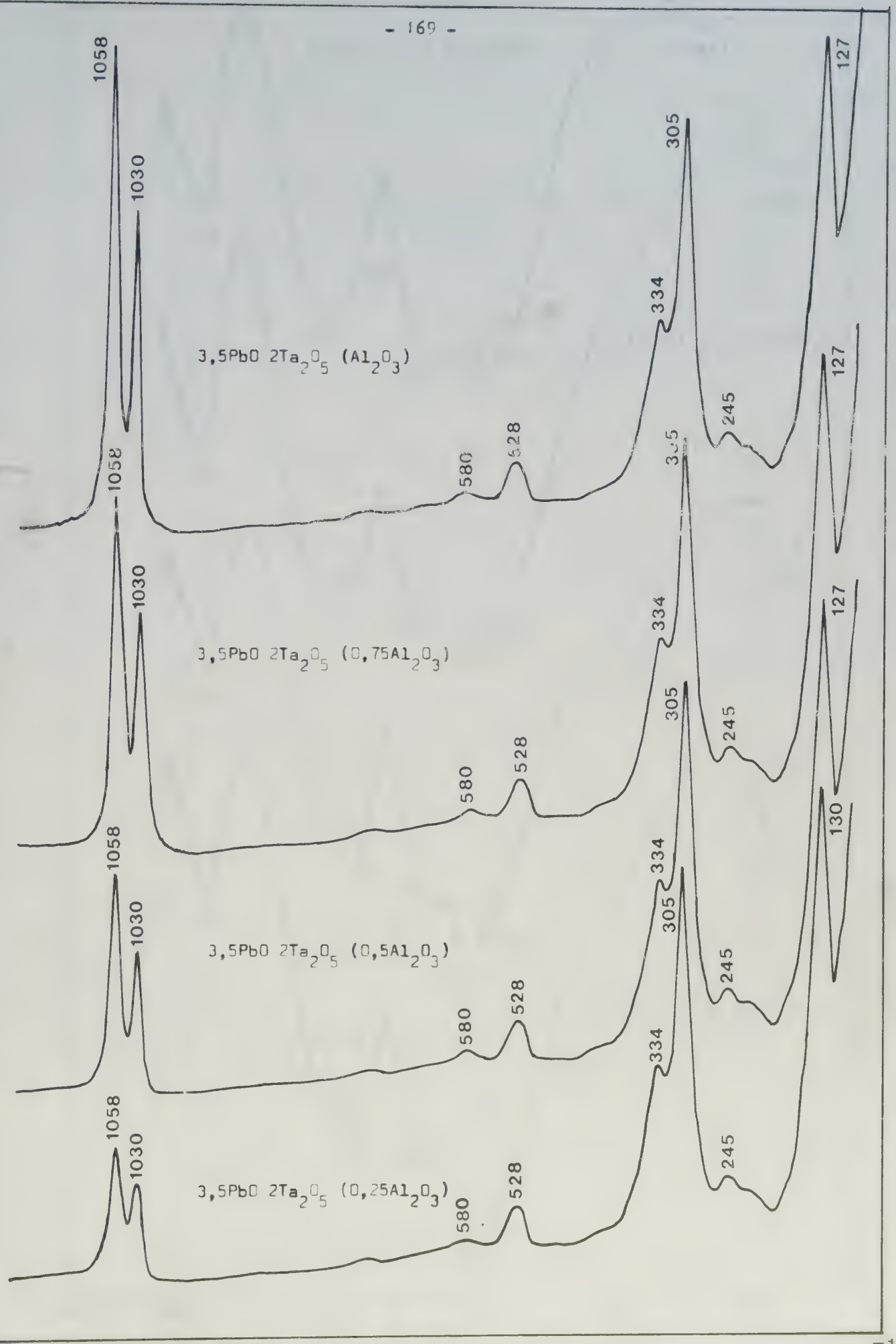


Figure V - 7 - b : Spectres de diffusion Raman des composés:
,5PbO $2Ta_2O_5$ xAl_2O_3

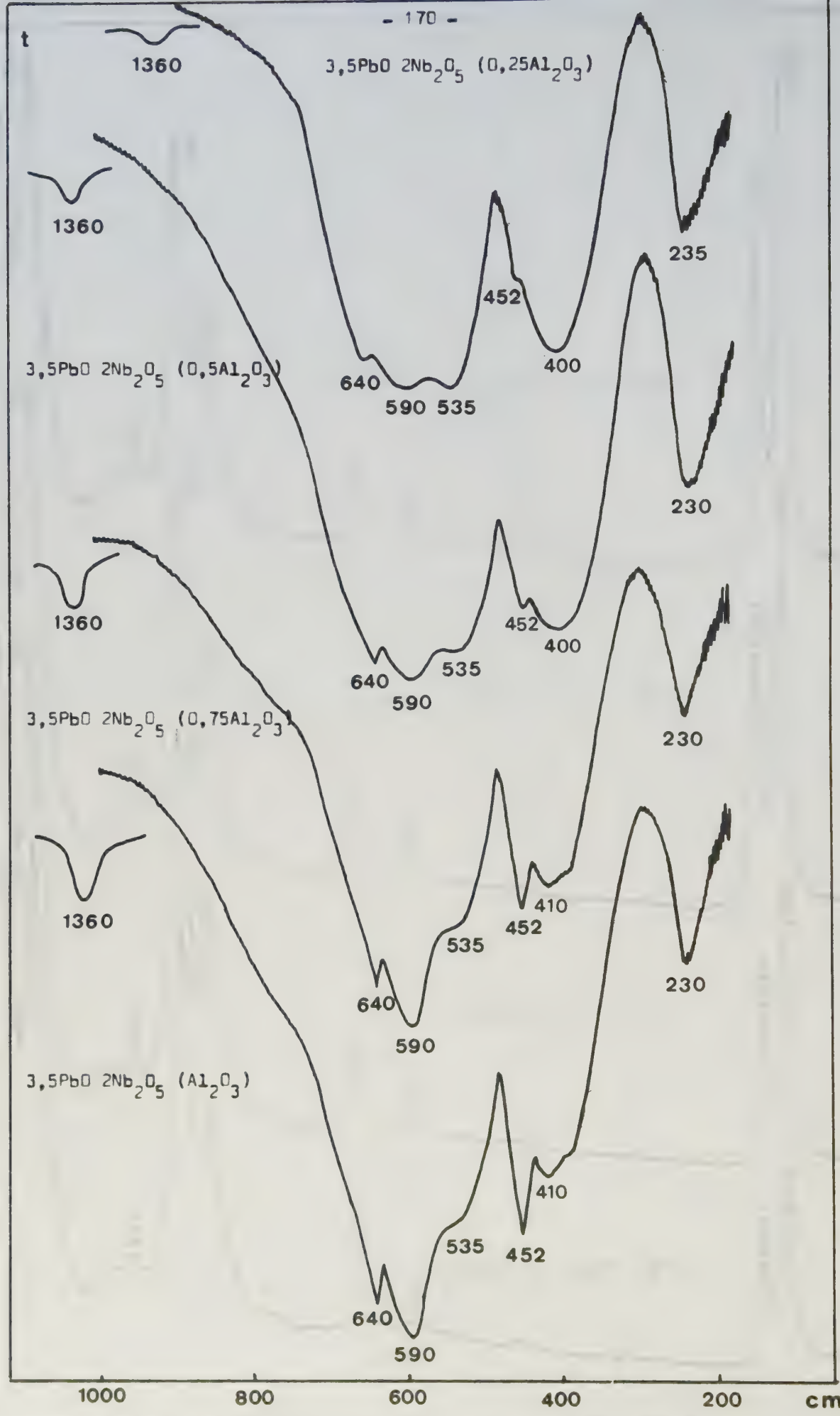


Figure V - 7 - c : Spectres d'absorption infra-rouge des composés:
$3,5PbO\ 2Nb_2O_5\ xAl_2O_3$

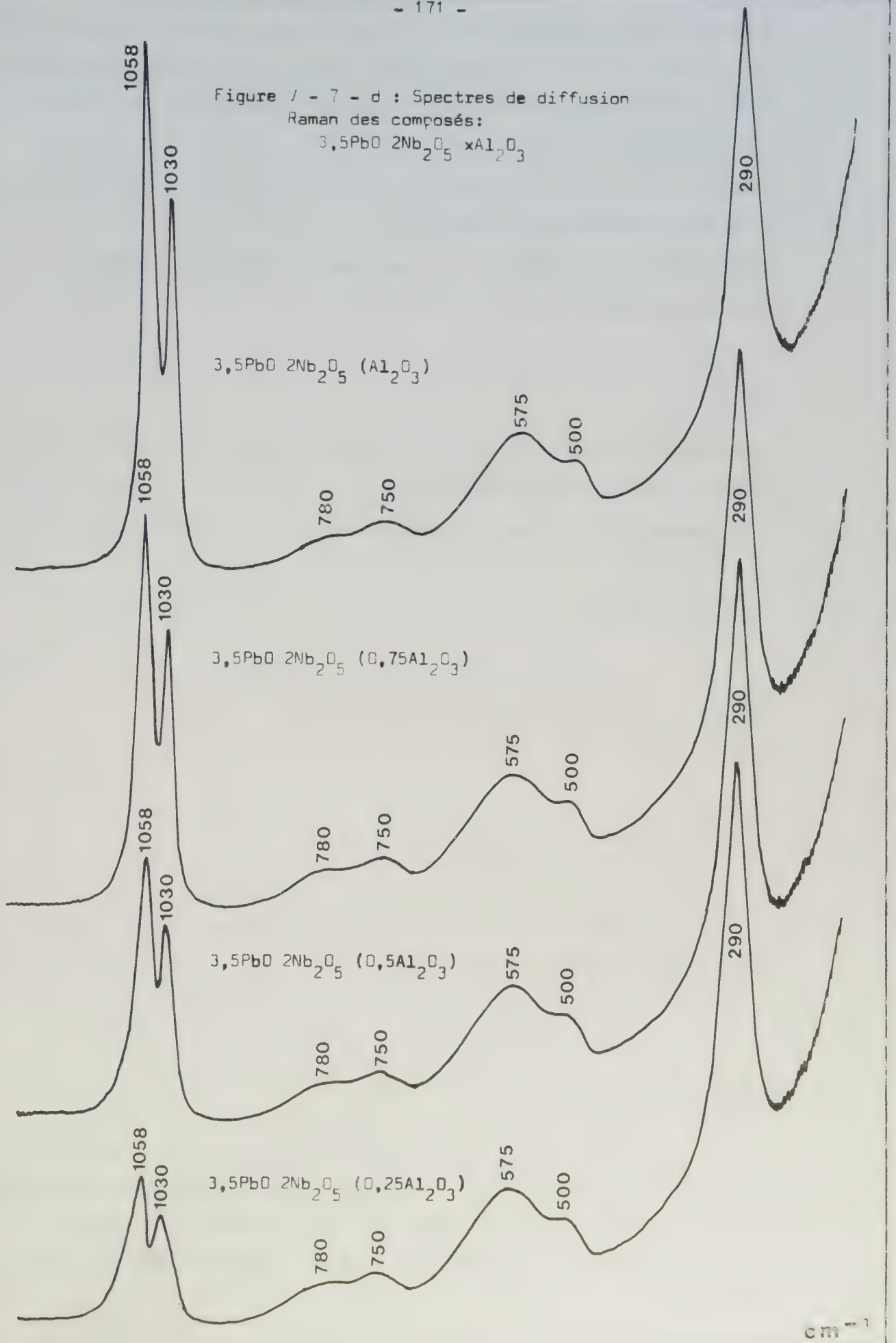


Figure V - 7 - d : Spectres de diffusion Raman des composés: $3,5PbO\ 2Nb_2O_5\ xAl_2O_3$

très fines et ne correspondent pas aux fréquences des liaisons Al-O les plus fréquentes (600-800 cm^{-1}) (21, 22, 23). Le reste du spectre n'étant pas perturbé et vu la fréquence élevée des raies Raman qui apparaissent, il est probable que l'aluminium se place dans des sites particuliers : soit dans les lacunes près des oxygènes O', soit dans les sites "8 a" avec six liaisons Al-O très courtes (0,178 nm). Plusieurs faits vont dans le sens de cette deuxième hypothèse :

- Le petit rayon ionique de l'aluminium (0,050 nm) lui permet de s'insérer dans des lacunes étroites.

- la facilité d'obtention de ces produits fait penser à une localisation - insertion.

- la haute fréquence des raies Raman correspond à des mouvements de liaisons très courtes ou terminales.

- la finesse de ces raies correspond à des mouvements de liaisons égales et régulières.

- le fait que nous ayons obtenu des raies de ce type qu'avec Al^{3+}.

Mais à ce niveau, nous ne pouvons exclure la possibilité d'autres hypothèses et il faudrait déterminer la structure sur monocristal pour résoudre le problème.

V-7-d - Mélanges anioniques.

Nous avons abordé ce cas au chapitre IV avec l'étude spectroscopique des composés A B_2O_5F.

Conclusion

Nous voyons ici que la spectroscopie infra-rouge et Raman permet une autre approche dont la contribution est loin d'être négligeable, à l'étude de composés et solutions solides nouvelles, et d'orienter des études structurales plus approfondies pour certains composés plutôt que d'autres.

Malheureusement, cette brève étude des mélanges d'atomes sur des sites cristallographiques équivalents est loin d'être exhaustive et mériterait de plus amples développements.

De très nombreux produits seraient intéressants à étudier, à commencer par les composés : $ABB'O_6$ (ou F_6) $(H_2O)_x$ avec A = K, Rb, Tl, Cs, NH_4, Li, Na, Ag et B ou B' = Nb, Ta, Sb, W, Te, Zn, Al, Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Mg, V, Ga étudiés entre autres par DARRIET (8), JACOBONI (4) et MICHEL (20), ou les niobates (tantalates) soufrés $Cd_2Nb_2O_6S$ relatés par PANNETIER (9).

Il était intéressant de replacer l'étude du champ de force des composés de structure pyrochlore et du type "$PbSb_2O_6$" dans un ensemble plus large de champs de force dans des structures différentes. Il a été possible, à partir de ces comparaisons, de relier les variations des constantes de force à l'environnement chimique et cristallographique créé par un certain édifice structural.

CHAPITRE VI

Analyse en coordonnées normales des composés du type "$PbSb_2O_6$". Comparaison des champs de force dans différents oxydes mixtes .

- Champ de force, distribution de l'énergie potentielle et représentation des modes normaux de vibration pour les composés ASb_2O_6 (A = Pb, Ba, Ca, Sr, Cd)
- Comparaison et discussion sur les constantes de force obtenues dans différentes structures de niobates, tantalates, antimoniates : columbite, trirutile, pérovskite, blocs 1 x 2, type "$PbSb_2O_6$", type "$LiNbO_3$", type "$M^{II}_4Nb_2O_9$".

Dégagement des lois générales reliant les constantes de force à l'enchainement des octaèdres BO_6, la nature des liaisons, les caractéristiques des cations et quelques propriétés des composés.

Introduction

Afin de dégager des lois plus générales reliant les champs de force dans les oxydes mixtes à l'aspect structural des enchainements des octaèdres BO_6 et à la nature des cations considérés, nous voulions agrandir le nombre des résultats spectroscopiques dont nous disposions, et procéder à des comparaisons valables. Or, dans le cadre des travaux de HUSSON et REPELIN, nous nous interessions plus particulièrement aux niobates, tantalates et antimoniates. D'autre part, en préparant les antimoniates pyrochlores, nous avons souvent obtenu des mélanges avec les composés ayant une structure type "$PbSb_2O_6$" à laquelle se rattachent cinq composés. Cette série nous a semblé intéressante à étudier car les cations rencontrés, contrairement au lanthanides, sont de nature chimique différente. Nous avons donc entrepris l'étude du champ de force dans les composés $A^{II}Sb_2^{V}O_6$ (A = Pb, Ba, Ca, Sr, Cd).

Dans la première partie de ce chapitre nous exposons les résultats obtenus en spectroscopie infra-rouge et Raman sur ces composés. Nous donnons une description de la structure, le dénombrement théorique ; nous détaillons l'analyse des spectres et l'analyse en coordonnées normales ; puis nous discutons l'évolution des constantes de force en fonction de la maille et de la nature des cations.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous essayons de regrouper et comparer les résultats obtenus pour des oxydes mixtes de structure différente, par spectroscopie vibrationnelle avec des méthodes comparables. Nous essayons de dégager les facteurs prépondérants qui influencent les champs de force : nature des liaisons, distances entre les atomes et environnement structural, propriétés chimiques ou physiques des ions en présence.

VI-1 Etude par spectroscopie infra-rouge et Raman des composés ASb_2O_6 (A = Pb, Ba, Ca, Sr, Cd)

Nous avons synthétisé la série de composés par traitements thermiques opérés à l'air dans un four SM 12 de la C.I.F. à partir de l'oxyde Sb_2O_3 et des carbonates des métaux divalents selon les indications de MAGNELI (1). Cependant nous n'avons pas pu obtenir pur, par cette méthode le composé $CdSb_2O_6$ qui nous a été donné par FRANCK (Laboratoire de Chimie des Métaux de transition - Tour 54, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05) qui étudia ces composés en absorption infra-rouge (2, 3).

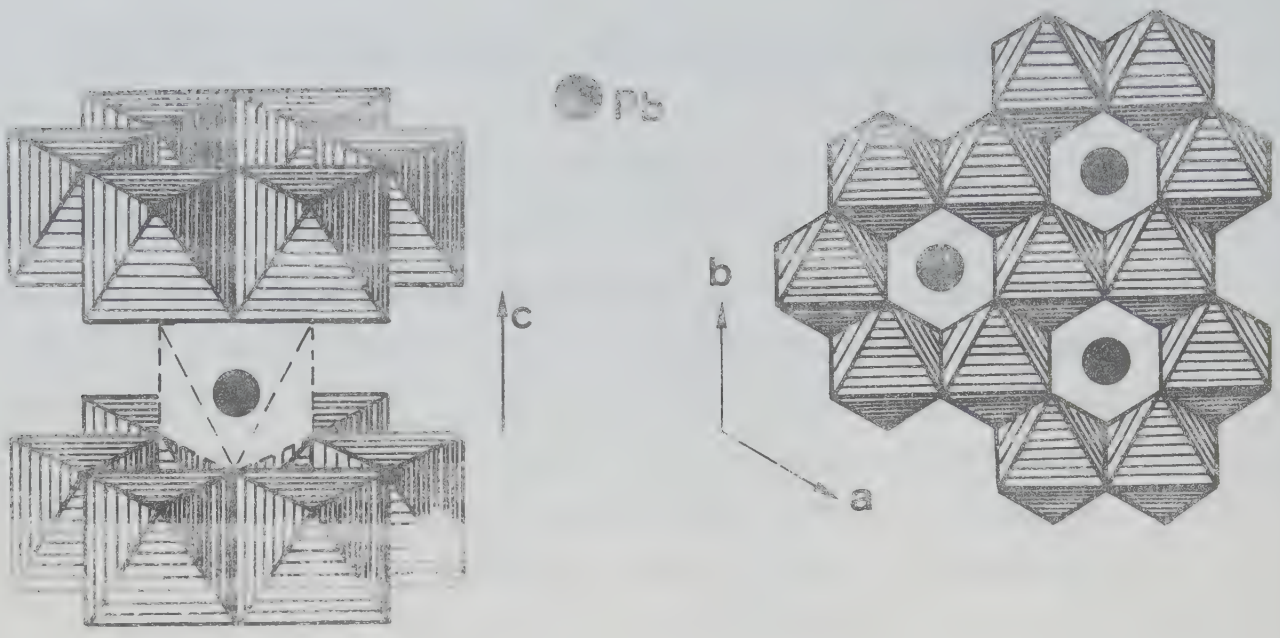
VI-1-a Rappels structuraux

La structure de $PbSb_2O_6$ a été étudiée par MAGNELI (1) Il cristallise dans le système rhomboédrique, de groupe d'espace P312 (D_3^1) avec une unité formulaire par maille. Cependant FRANCK (2) lors de son étude par spectroscopie infra-rouge de ces composés, fait remarquer que les résultats de MAGNELI sont compatibles avec le groupe d'espace $P\bar{3}1m$ (D_{3d}^1) qui correspond mieux au nombre de fréquences observé . Les autres antimoniates de la série sont isostructuraux de $PbSb_2O_6$ (1) et seuls leurs paramètres cristallins sont connus (tableau VI-1).

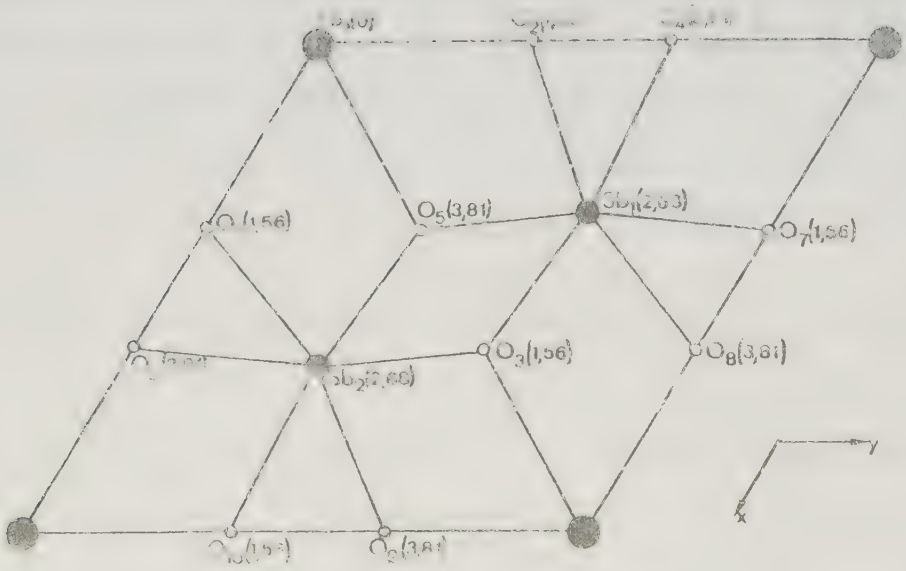
Composé	a(nm)	c(nm)	rayon ionique de M^{II}
$CdSb_2O_6$	0,5231	0,4787	0,97
$CaSb_2O_6$	0,5222	0,5010	0,99
$SrSb_2O_6$	0,5251	0,5332	1,13
$PbSb_2O_6$	0,5287	0,5364	1,20
$BaSb_2O_6$	0,5289	0,5741	1,35

TABLEAU VI-1

paramètres de maille des composés ASb_2O_6.



Enchainement des octaèdres dans la structure type '$PbSb_2O_6$'



Projection de la maille de $PbSb_2O_6$ sur un plan orthogonal à l'axe d'ordre 3

Figures VI- 1

La structure est constituée par des octaèdres SbO_6 reliés par les arêtes, de façon à former des couronnes de six octaèdres parallèles au plan xy (Figure VI-1). Ces couronnes se relient entre elles également par mise en commun d'arêtes de sorte que chaque octaèdre appartienne à trois couronnes. Les couronnes forment ainsi des couches superposées le long de l'axe Z et les couches sont reliées par l'intermédiaire des cations divalents qui établissent chacun trois liaisons avec la couronne située au dessus et trois liaisons avec la couronne située en dessous. Les liaisons Sb-O sont toutes du même type et forment des cycles $Sb\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Sb$, chaque atome d'oxygène étant lié à deux atomes Sb et un atome M^{II}.

Les liaisons Sb-O ont une longueur de 0,2 nm dans $PbSb_2O_6$, les liaisons Pb-O mesurent 0,252 nm ; ces dernières, bien que longues, doivent cependant être assez fortes puisqu'elles assurent seules la cohésion de l'édifice cristallin. De ce fait, les mouvements de vibration mettant en jeu ces liaisons, sont attendus à des fréquences relativement élevées et non en très basses fréquences, comme les vibrations de réseau classiques.

Pour tous ces composés le paramètre a est à peu près constant, par contre, le paramètre c varie fortement d'un composé à l'autre et est directement lié au rayon ionique du cation divalent (tableau VI-9). Ceci s'explique parfaitement par le mode d'assemblage du réseau cristallin.

VI-1-b Dénombrement théorique et analyse des spectres

Les dénombrements théoriques des vibrations par la méthode de BHAGAVANTAM (4) conduit dans la symétrie D_3 à la représentation :

$$\Gamma_{vib} = 3A_1 + 5A_2 + 8\,E$$
$$(R) \quad (i.r) \quad (R, i.r)$$

R : actives en diffusion Raman
i.r : actives en absorption infra-rouge
inact. inactives

soit treize bandes d'absorption infra-rouge et onze raies de diffusion Raman ; et dans la symétrie D_{3d} à la représentation

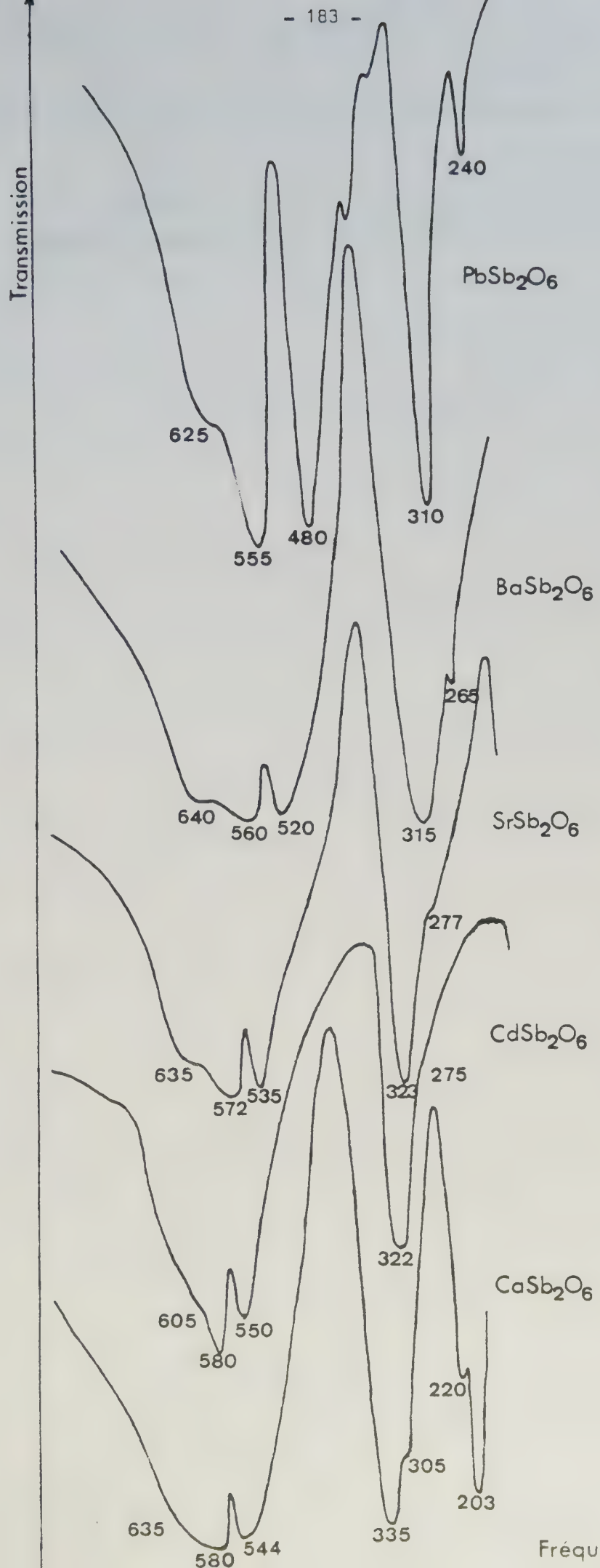
$$\Gamma_{vib} = 2A1g + A1u + 2A2g + 3A2u + 4Eg + 4Eu$$
$$(R) \quad (inact) \quad (inact) \quad (i.r) \quad (R) \quad (i.r)$$

soit sept bandes d'absorption infra-rouge et six raies de diffusion Raman.

Le nombre de fréquences observées sur les spectres (figures VI-2 et VI-3) correspond au nombre de fréquences attendu dans la symétrie D_{3d}. Nous l'adopterons donc, dans la suite du travail et en particulier pour l'analyse en coordonnées normales.

Si l'on compare l'ensemble des spectres, nous constatons que leur profil est identique et que les fréquences varient peu d'un composé à l'autre dans le domaine des fréquences supérieures à 300 cm^{-1}. Par contre, pour les fréquences plus basses, on observe une décroissance de $CaSb_2O_6$ à $PbSb_2O_6$ (en passant par $CdSb_2O_6$, $SrSb_2O_6$ et $BaSb_2O_6$), ceci étant particulièrement sensible sur les basses fréquences infra-rouge. En tenant compte de l'examen des spectres et des résultats publiés pour les antimoniates de structure trirutile où l'on rencontre le même type de liaisons Sb-O (5,6) on

Figure VI-2 - Spectres de diffusion Raman des antimoniates " type $PbSb_2O_6$ "



Spectres d'absorption infra - rouge des antimoniates "type $PbSb_2O_6$".

Figure VI-3

Tableau VI-4

	SbO_6 Groupe O_h	Groupe de site D_3	Groupe facteur D_{3d}
ν_1	A_{1g}	A_1	A_{1g} A_{1u} (inactif)
ν_2	E_g	E	E_g E_u
ν_3	F_{1u}	A_2 E	A_{2g} (inactif) A_{2u} E_g E_u
ν_4	F_{1u}	A_2 E	A_{2g} (inactif) A_{2u} E_g E_u
ν_5	F_{2g}	A_1 E	A_{1g} A_{1u} (inactif) E_g E_u
ν_6	F_{2u}	A_1 E	A_{1g} A_{1u} (inactif) E_g E_u
$\nu_{translation}$	F_{1u}	A_2 E	A_{2g} (inactif) A_{2u} E_g E_u

Tableau VI-4: Corrélation entre les mouvements d'un octaèdre SbO_6 et ceux du cristal $PbSb_2O_6$.

peut penser que le domaine situé au dessus de 450 cm^{-1} correspond aux mouvements des liaisons Sb-O, le domaine situé vers 300 cm^{-1} correspond aux déformations des angles O-Sb-O et que plus bas encore interviennent les mouvements des cations divalents et ceci d'autant plus que l'on descend en fréquences.

On peut par ailleurs établir le tableau de corrélation par la méthode de HALFORD (7) entre les mouvements d'un octaèdre isolé SbO_6 de symétrie Oh et les mouvements de cet octaèdre dans le cristal (tableau VI-4) où il occupe un site D_3. D'après ce tableau une raie Alg correspond à l'élongation symétrique de toutes les liaisons Sb-O (γ_1 de l'octaèdre). Cette raie est attendue en haute fréquence et on peut penser que la fréquence la plus intense du spectre de diffusion Raman, vers 670 cm^{-1} est de mode Alg. La seconde fréquence Alg est attendue en plus basse fréquence et correspond aux mouvements de déformation (γ_5, γ_6 de l'octaèdre).

VI-1-c - Analyse en coordonnées normales

Nous avons défini un champ de force de valence en considérant un environnement octaédrique des atomes Sb^V et M^{II}. Les coordonnées internes utilisées sont les coordonnées d'élongation des liaisons Sb-O (d) et M-O (D) et les coordonnées de déformation angulaires O-Sb-O (a) O-M-O (b) Sb-O-Sb (g) et Sb-O-M (h). Etant donné la symétrie du cristal, toutes les liaisons Sb-O appartiennent à un même jeu homologue, de même que toutes les liaisons M-O. Les constantes de déformation des angles ont été différenciées selon l'environnement chimique et la valeur des angles. Lors des calculs, nous avons été amenés à introduire des constantes d'interaction ; nous nous sommes limités aux interactions du type fdd et fdD. La matrice f calculée et les relations liant les interactions sont données en annexe ainsi que les coordonnées cartésiennes pour $PbSb_2O_6$, les coordonnées internes et les coordonnées de symétrie.

Les calculs ont été menés avec les programmes GMATB et VSEC explicités au chapitre III. Nous avons commencé par l'étude

TABLEAU VI-5

Valeurs des constantes de force calculées pour les divers antimoniates étudiés (N/ cm)

Constantes	Liaison ou angle correspondants	$Pb\,Sb_2O_6$	$Ba\,Sb_2O_6$	$Sr\,Sb_2O_6$	$Cd\,Sb_2O_6$	$Ca\,Sb_2O_6$
f d	Sb - O	2,11	2,11	2,10	2,04	1,95
f d*	Sb_1O_2 / Sb_1O_5	0,37	0,34	0,31	0,32	0,32
f d°	Sb_1O_2 / Sb_1O_8	0,32	0,31	0,20	0,30	0,22
f d'	Sb_1O_2 / Sb_1O_4	-0,10	0,00	0,00	0,05	-0,03
f d•	Sb_1O_5 / O_5Sb_2	0,15	0,03	0,15	0,10	0,06
f a_1	O_2 - Sb_1 - O_7	0,91	1,02	1,09	1,13	1,23
f a_2	O_2 - Sb_1 - O_5	0,50	0,55	0,52	0,48	0,53
f a_3	O_2 - Sb_1 - O_4	0,82	0,82	0,86	0,97	0,95
f a moy.		0,74	0,80	0,82	0,86	0,90
f D	M^{II} - O	0,55	0,65	0,61	0,58	0,58
f b	O - M^{II} - O	0,02	0,01	0,02	0,08	0,12
f g	M^{II} - O - Sb	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04
f h	Sb - O - Sb	0,52	0,49	0,56	0,68	0,65
f dD		0,14	0,12	0,17	0,16	0,15

du composé $PbSb_2O_6$ dont on connait les positions atomiques avec précision, puis nous avons considéré les autres composés ; pour ces derniers, nous avons envisagé deux géométries possibles : la première consiste à faire une homothétie des mailles cristallines par rapport à celle de $PbSb_2O_6$; cette méthode a donné de bons résultats pour l'étude de plusieurs séries isostructurales (5, 8) ; cependant, ici, le paramètre c est surtout influencé par la valeur du rayon ionique des cations divalents ; on peut alors penser que les couronnes d'octaèdres SbO_6 sont toutes identiques dans les divers composés et que seule varie la distance entre les couches de couronnes hexagonales ; nous avons donc envisagé cette géométrie pour les composés $CaSb_2O_6$ et $BaSb_2O_6$. Nous avons constaté que les résultats des calculs en ce qui concerne les valeurs du champ de force, étaient identiques dans les deux géométries, à moins de 1 %.

Les premiers calculs ont été effectués en introduisant les valeurs des constantes de force trouvées lors de l'étude des antimoniates de structure trirutile (5). La raie de diffusion Raman à 670 cm^{-1} a été attribuée précédemment au mode A1g. On peut penser que l'autre raie de mode A1g attendue est l'une des deux raies intenses à 318 ou 211 cm^{-1}. Les calculs montrent qu'il existe nécessairement une raie de mode Eg plus basse en fréquence que la seconde raie de mode A1g. En conséquence la raie à 318 cm^{-1} est sans doute de mode A1g et les quatre autres fréquences Raman sont de mode Eg. En infra-rouge, les fréquences à 555, 480 et 310 cm^{-1} ont été attribuées au mode Eu correspondant aux fréquences Raman à 510, 498 et 278 cm^{-1} puisque d'après le tableau de corrélation les fréquences Eg et Eu dérivent toujours par couples d'une fréquence de l'octaèdre SbO_6. Et cette attribution se révèla la meilleure pour affiner le champ de force pour tous les composés, avec le programme VSEC.

VI-1-d Résultats et discussion

Le champ de force de la série de composés type "$PbSb_2O_6$" a été défini avec huit constantes de force et cinq constantes d'intéraction (tableau VI-5). L'accord entre fréquences observées

TABLEAU VI-7

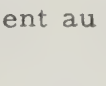
Comparaison des fréquences calculées et observées

Distribution d'énergie potentielle pour $Pb\,Sb_2O_6$ - (seules les contributions supérieures à 7 % sont mentionnées ici).

Fréquences observées Raman	Infra-rouge	Fréquences calculées A_{1g}	E_g	A_{2u}	E_u	Distribution d'énergie potentielle
670		673				$42\,d + 22\,d^* + 11\,a_3 + 11\,D - 8\,d\,D$
	625			620		$63\,d + 11\,d^* - 10\,d' + 1[illegible]_1 + 9\,D + 11\,h - 9\,d\,D$
	555				558	$69\,d + 11\,a_1 + 16\,D + 10\,h - 11\,d\,D$
510			536			$92\,d + 9\,a_1$
498			503			$82\,d - 29\,d^* + 10\,a_1 + 15\,a_3 + 17\,D - 9\,h - 12\,d\,D$
	480				476	$122\,d - 38\,d^* - 8\,d + 12\,a_1 + 17\,a_3$
318		310				$32\,a_1 + 55\,a_2 + 11\,D$
	310				318	$15\,d + 42\,a_1 + 41\,a_2$
278			288			$33\,d + 61\,a_1$
	240			234		$47\,a_1 + 51\,D$
211			211			$18\,d + 8\,a_1 + 35\,a_2 + 27\,a_3 + 17\,h.$
	117				113	$79\,D$
	86			102		$11\,d + 30\,a_1 + 39\,D + 8\,d\,D$

$$\frac{\sum(F_{obs} - F_{calc})}{\sum F_{obs}} = 1,7\ \%$$

et calculées est de l 'ordre de 2,8 % en moyenne (tableau VI-6). Le tableau VI-7 présente les fréquences calculées et observées pour $PbSb_2O_6$ et la distribution d'énergie potentielle. A partir des déplacements cartésiens nous avons dessiné les mouvements des atomes pour chaque vibration (figure VI-8). Nous avons retrouvé sur les schémas de vibration les mouvements dérivant de l'octaèdre SbO_6 ; on peut constater que l'éclatement des valeurs des fréquences est assez faible ce qui tend à montrer que dans ce type d'enchainements, il y a peu d'intéraction entre les mouvements d'un octaèdre et ceux de son voisin dans les couronnes hexagonales.

Les constantes d'élongation f Sb-O (2,11 N/cm) et de déformation f O-Sb-O (0,82 N/cm) sont assez fortes et la constante f Sb-O-Sb est particulièrement élevée (0,58 N/cm) . Ceci s'explique aisément par la géométrie des angles Sb-O-Sb dans le cristal : ils ont un rôle important dans l'assemblage des couronnes et pointent en direction des cations divalents. Les constantes f_{M-O} de valeur moyenne 0,59 mdyn/Å sont fortes si l'on tient compte de la longueur des liaisons M-O comprises entre 2,40 et 2,60 Å mais ces liaisons doivent nécessairement avoir une certaine rigidité pour maintenir l'assemblage du cristal dans la direction c. Les intéractions les plus fortes correspondent à des liaisons Sb-O opposées dans un octaèdre SbO_6, et elles semblent plus importantes entre deux liaisons appartenant à deux cycles différents que lorsqu'elles appartiennent au même cycle  .

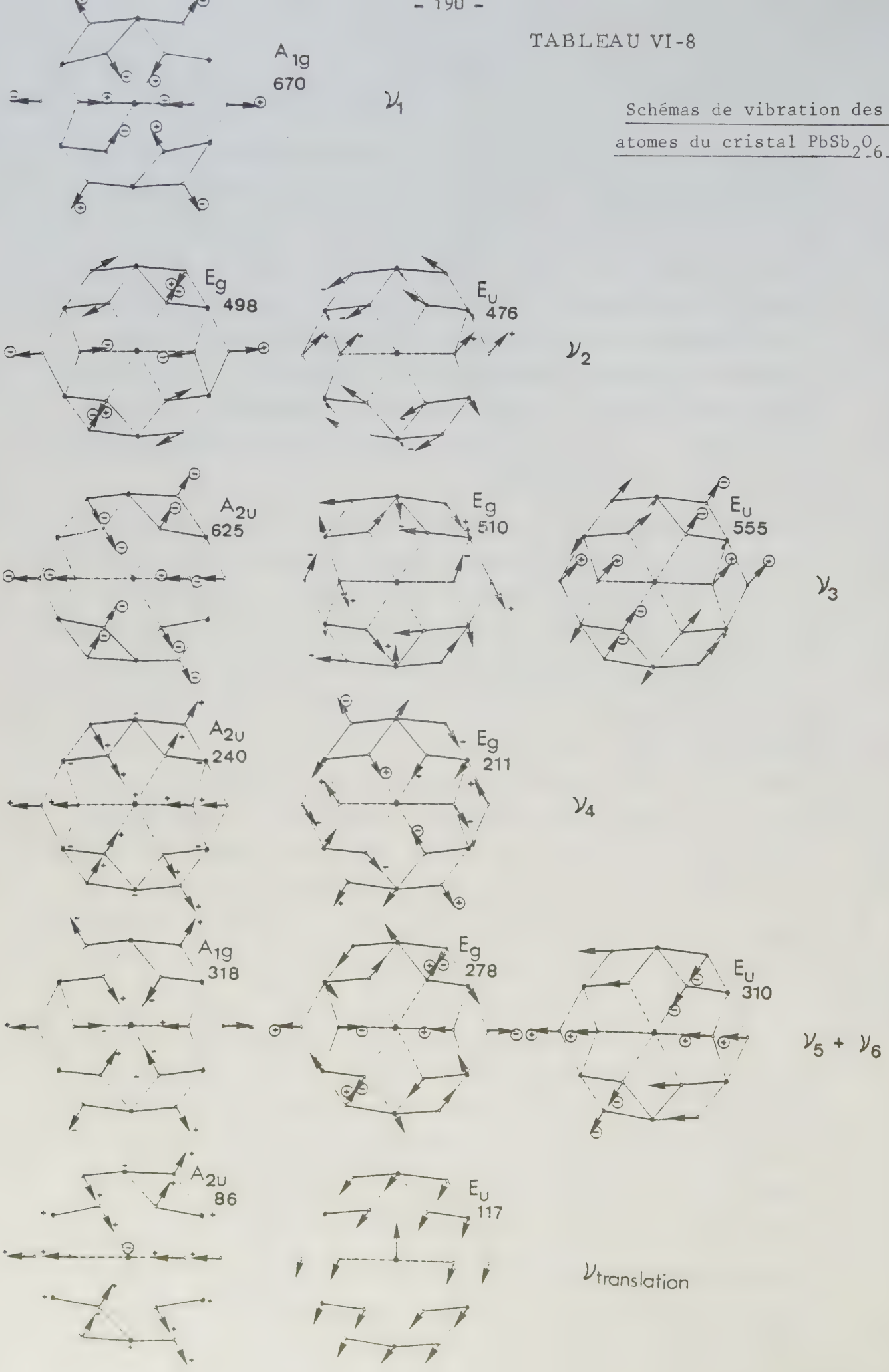
Comparons maintenant les variations des constantes de force d'un composé à l'autre de la série isostructurale ; nous nous intéresserons plus particulièrement aux constantes f_d, f_a, f_g, f_D en considérant divers paramètres physico-chimiques : masse, électronégativité, polarisabilité des atomes M^{II}, rayon des ions M^{2+}. Ces différentes données sont rassemblées dans le tableau VI-9.

Leur examen conduit aux remarques suivantes :

- f_{Sb-O} diminue avec la masse et le rayon ionique de M^{II}, la masse

TABLEAU VI-8

Schémas de vibration des atomes du cristal $PbSb_2O_6$.



étant le paramètre prépondérant.

- f_{O-Sb-O} croît quand la masse et le rayon ionique de M^{II} décroissent, la masse étant toujours prépondérante, on a donc une variation inverse de celle de f_{Sb-O}.

- $f_{Sb-O-Sb}$ croît quand le rayon ionique de M^{II} décroit.

- f_{M-O} ne varie pas en fonction de un ou deux paramètres particuliers et nous ne considérons que sa valeur moyenne.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par AHMAD et SANYAL (9) qui ont étudié le champ de force des anions octaédriques $Te^{6+}O_6$, $Nb^{5+}O_6$, $Ti^{4+}O_6$ en présence de cations environnants différents dans des composés de type pérovskite. Ces auteurs ont en effet constaté que la force d'une liaison métal-oxygène (Te-O, Nb-O, Ti-O) décroit et que la constante de déformation O-Te-O (O-Nb-O) s'accroit avec la diminution de la masse des cations environnants. AHMAD et SANYAL décrivent leurs composés comme un assemblage totalement ionique où l'on aurait d'une part l'anion $M^{x+}O_6$ pouvant établir en son sein des liaisons covalentes et d'autre part les cations environnants.

Ce modèle peut aisément être appliqué à nos composés où l'on aurait un réseau anionique à fort caractère covalent constitué par les couronnes hexagonales et d'autre part les ions M^{2+} formant le réseau cationique.

La variation de la constante $f_{Sb-O-Sb}$ s'explique très bien par le type de structure. Les angles Sb-O-Sb pointent vers le cation M^{II} et sont directement influencés par le rayon ionique et la longueur de la liaison M^{II}-O.

TABLEAU VI-6

Comparaison des fréquences calculées et observées pour la série des composés type "$PbSbO_6$"

Modes	$Ca\,Sb_2\,O_6$		$Cd\,Sb_2\,O_6$		$Sr\,Sb_2\,O_6$		$Ba\,Sb_2\,O_6$	
Raman	f obs	f calc	f obs	f calc	f obs	f calc	f obs	f calc
A1g	678	667	684	678	677	670	676	684
Eg	530	552	-	556	522	550	-	537
Eg	498	517	510	529	480	502	508	510
A1g	345	349	330	336	329	326	324	318
Eg	332	328	330	326	317	314	287	290
Eg	243	230	250	232	226	221	211	209
Infra rouge	f obs	f calc	f obs	f calc	f obs	f calc	f obs	f calc
A2u	635	620	605	605	635	629	640	622
Eu	580	570	580	569	572	568	560	559
Eu	544	520	550	548	535	510	520	507
Eu	335	348	322	336	323	334	315	326
A2u	305	303	275 ?	262	277	268	265	256
Eu	220	236	-	153	168	162	130	132
A2u	203	194	135	132	135	137	106	117
$\frac{\sum(f\,obs - f\,calc)}{\sum f\,obs}$	2,9 %		2,1 %		2,7 %		2,1 %	

TABLEAU VI-9

Variation des valeurs des constantes de force principales dans les composés "type $PbSb_2O_6$" en fonction de certaines caractéristiques physicochimiques des cations M^{2+}.

Composés	$BaSb_2O_6$	$PbSb_2O_6$	$SrSb_2O_6$	$CaSb_2O_6$	$CdSb_2O_6$
rayon ionique de M^{2+} (n m) (16)	0,135	0,120	0,113	0,099	0,097
a de la maille (nm)	0,5289	0,5287	0,5251	0,5222	0,5231
c de la maille (nm)	0,5741	0,5364	0,5332	0,5010	0,4787
Masse de M (gr)	137,3	207,2	87,62	40,08	112,40
Electronégativité de M (17)	0,9	1,8	1,0	1,0	1,7
Longueur M-O (nm) *	0,260	0,252	0,251	0,244	0,241
Somme des rayons ioniques de M-O (nm)	0,275	0,260	0,253	0,239	0,237
Polarisabilité de M (18) (10^{-24} cm^3)	1,69	3,60	0,90	0,60	1,70
f Sb-O (N/cm)	2,11	2,11	2,10	1,95	2,04
f O-Sb-O (N/cm)	0,80	0,74	0,82	0,90	0,86
f M^{III} - O (N/cm)	0,65	0,55	0,61	0,58	0,58
f Sb - O - Sb (N/cm)	0,49	0,52	0,56	0,65	0,68

* Valeur réelle pour $PbSb_2O_6$ et calculées par homothétie des mailles cristallines pour les autres composés.

VI-2 - Comparaison des champs de force dans différentes structures d'oxydes mixtes (niobates, tantalates et antimoniates)

L'étude vibrationnelle d'oxydes mixtes : niobates, tantalates et antimoniates, présentant des structures et des liaisons chimiques différentes, a permis de déterminer les domaines de fréquences de chaque type de liaison en absorption infra-rouge et diffusion Raman, et de calculer les constantes de force caractéristiques de ces différentes liaisons.

VI-2-1 - Description des structures

Les tableaux VI-10 et VI-11 représentent les enchaînements des octaèdres et les lacunes cationiques dans les différentes structures étudiées par spectroscopie infra-rouge et Raman. Sur la figure VI-12 nous avons représenté les différentes liaisons chimiques que l'on peut rencontrer dans ces composés :

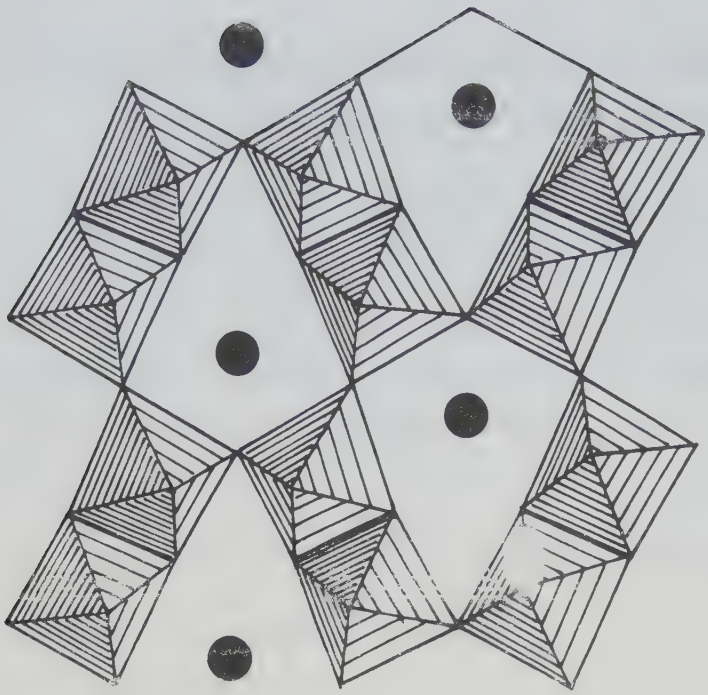
- Dans la structure pyrochlore, pérovskite et type "$LiNbO_3$" les octaèdres sont reliés par les sommets. Les liaisons sont donc "pontées" (dp) où l'oxygène est lié à deux atomes M^V et un cation . Ceux-ci ne participent pas directement à la cohésion de l'édifice cristallin, mais occupent des lacunes laissées par l'assemblage des octaèdres.

- Dans la structure type "$PbSb_2O_6$", les octaèdres s'assemblent par les arêtes. Les liaisons sont alors des liaisons "pontées" de cycle (dcyc). Les cations divalents participent fortement à la cohésion de l'édifice cristallin puisqu'ils relient seuls, deux couches d'octaèdres.

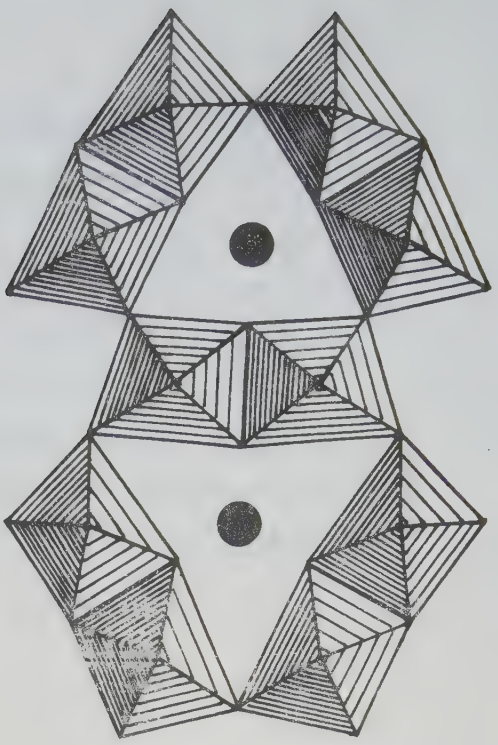
- Il existe plusieurs types de structures "blocs 1 x 2" :

type I : $BaNb_2O_6$ et $BaTa_2O_6$ orthorhombiques,
type II : $CaTa_2O_6$, $SrNb_2O_6$, $SrTa_2O_6$ et $BaTa_2O_6$ orthorhombiques.
type III : $PbNb_2O_6$ et $PbTa_2O_6$ rhomboédriques.

Dans ces structures les octaèdres se relient soit par les sommets soit par les arêtes. On peut distinguer trois sortes de liaisons "pontées" : les liaisons perpendiculaires aux plans de couches (dper) et les liaisons situées dans les plans de couches pouvant être simplement "pontées" (dp)



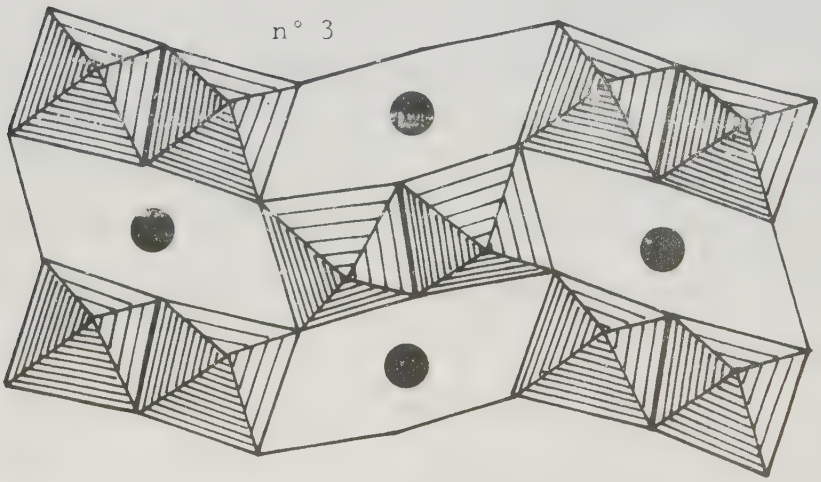
n° 1



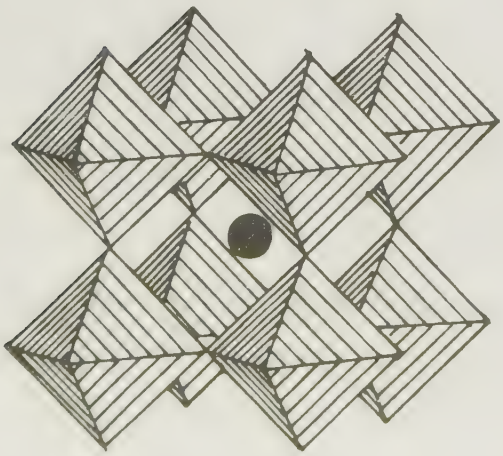
n° 2

Structures blocs 1 x 2

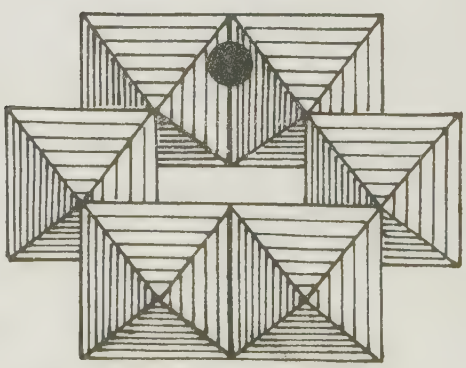
n° 3

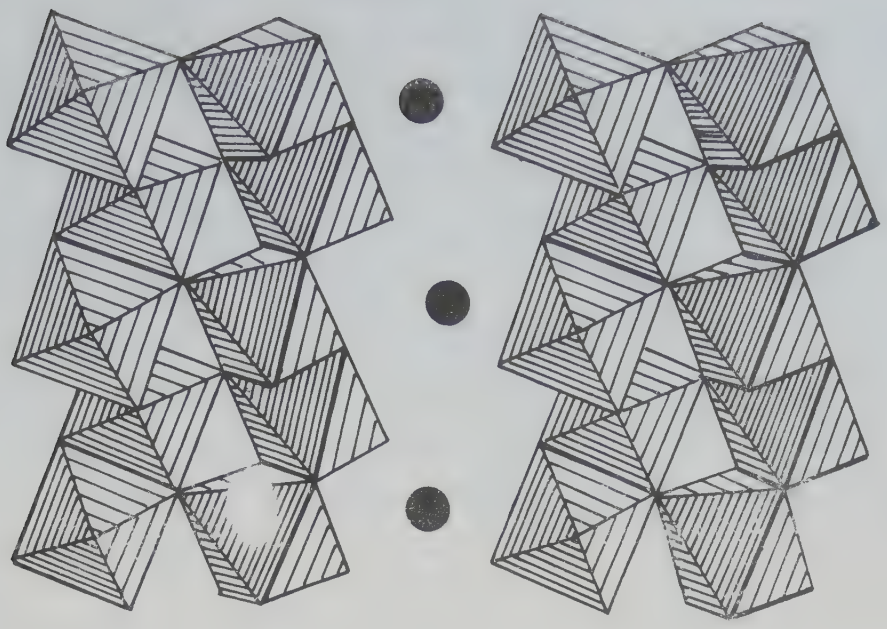


Structure pérovskite



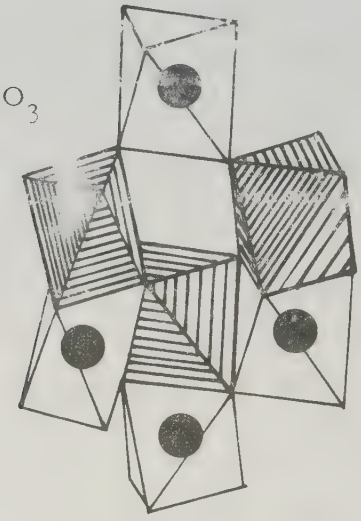
$PbSb_2O_6$



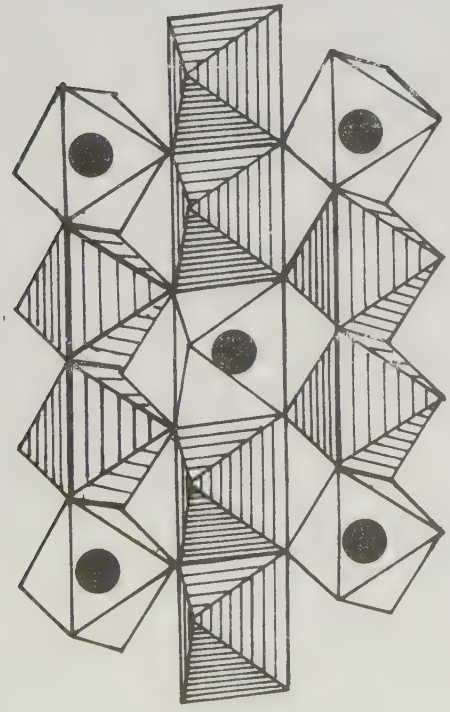


Structure columbite

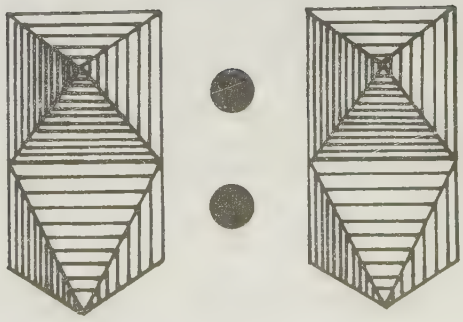
$LiNbO_3$



structure trirutile

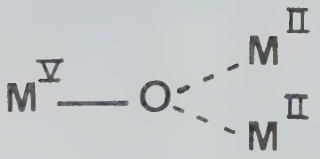


$Co_4Nb_2O_9$



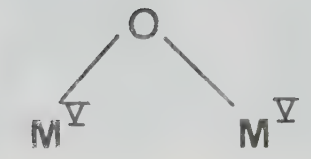
Figures VI-10 et VI-11 : Différents enchaînements des octaèdres dans les structures d'oxydes mixtes étudiés.

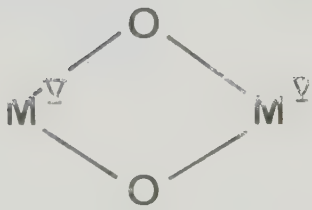
Liaisons terminales

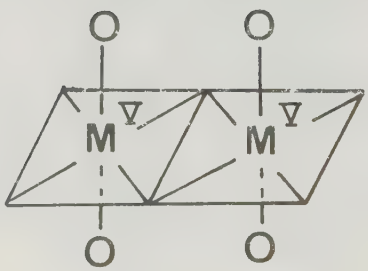


Liaisons pontées

- or aires (d_p)
- de cycle (d_{cyc})
- perpendiculaires à des plans de couche (d_{per})







Liaisons de chaîne

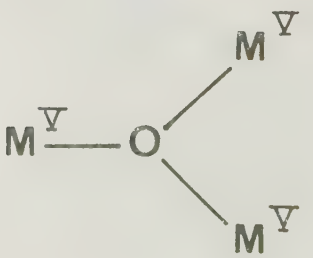


Figure VI - 12 : Différentes liaisons M - O rencontrées dans les oxydes mixtes.

ou doublement pontées et formant un cycle (dcyc).

Les cations divalents occupent des lacunes et participent très peu à la stabilité de l'ensemble.

- Dans la structure trirutile, on a le long de l'axe c, des chaines d'octaèdres associées par leurs arêtes et d'une chaine à l'autre les octaèdres s'associent par mise en commun de sommets. Les chaines s'orientent à 90° l'une par rapport à l'autre. Les liaisons sont pontées simple ou pontées de cycle (dp ou dcyc). Les cations occupent des lacunes de la structure mais les longueurs des liaisons M^{II}-O sont très voisines des longueurs des liaisons M^{V}-O et ces liaisons sont donc relativement fortes.

- Dans la structure columbite, les octaèdres s'associent en chaines parallèles à l'axe c, chaque octaèdre partageant deux arêtes. Ces chaines s'associent par deux par mise en commun de sommets. Les doubles chaines ainsi formées sont associées par l'intermédiaire des atomes métalliques. Ceux-ci participent donc à la cohésion de l'ensemble. On peut distinguer trois sortes de liaisons M^{V}-O : les liaisons de chaine (dc) reliant les chaines de double octaèdres entre elles l'oxygène est alors lié à trois atomes M^{V}, les liaisons pontées reliant deux octaèdres entre eux et les liaisons terminales (dt) pointant vers les cations métalliques.

- Dans la structure type "$Co_4Nb_2O_9$", les octaèdres s'associent par deux par une face. Les cations métalliques relient entre eux ces doubles octaèdres. Les liaisons sont du type terminales (dt) ou pontées (dp).

VI-2-2 - Comparaison des champs de force

Dans toutes ces structures étudiées par spectroscopie infra-rouge et Raman par HUSSON et REPELIN (5, 6, 8, 10, 15), on retrouve des constantes de force beaucoup plus élevées dans le réseau des octaèdres que dans l'entourage des cations (tableau VI-13).

Les constantes d'élongation des liaisons M^{V}-O des octaèdres varient en premier lieu avec leur environnement chimique,

		LIAISONS M^V-O				LIAISONS M^I-O et M^{II}-O			
structures	composés	type	long (nm)	ctes (N/cm)	fréq (cm^{-1})	type	long (nm)	ctes (N/cm)	fréq (cm^{-1})
pyrochlore	$Cd_2Nb_2O_7$	Nb-O_p	0,196	1,45	600-430	Cd-O'(f)	0,225	0,32	280
	$Cd_2Ta_2O_7$	Ta-O_p	0,196	1,54	600-410	Cd-O (f)	0,265	0,12	< 200
	$Ag_2Sb_2O_6$	Sb-O_p	0,194	2,16	720-440	Ag-O (f)	0,253	0,13	100
pérovskite	$KNbO_3$	Nb-O_p	0,200	1,22	650-550	K-O (f)	0,270 0,285	0,17 0,11	≤ 100
type "$LiNbO_3$"	$LiNbO_3$	Nb-O_p	0,200	1,91	670-550	Li-O (f)	0,215	0,11	< 300
	$LiTaO_3$	Ta-O_p	199	2,11	670-550	Li-O (f)	0,216	0,12	< 300
blocs"1x2"	$BaNb_2O_6$	Nb-O_{per}	0,197	3,00	850				
		Nb-O_p	0,182	2,62	750-490	Ba-O (f)	0,280	0,04	< 100
		Nb-O_{cyc}	0,210	2,55	650-490				
	$BaTa_2O_6$	Ta-O_{per}	0,192	3,50	880				
		Ta-O_p	0,182	2,85	720-490	Ba-O (f)	0,280	0,04	< 100
		Ta-O_{cyc}	0,211	2,68	640-520				
trirutile	$MgTa_2O_6$	Ta-O_p	0,200	2,37	750-490	Mg-O (f)	0,205	0,44	≤ 300
		Ta-O_{cyc}	0,200	2,11	640-520				
	$MgSb_2O_6$	Sb-O_p	0,198	2,49	780-500	Mg-O (f)	0,203	0,55	≤ 330
		Sb-O_{cyc}	0,198	2,45	650-570				
columbite	$MnNb_2O_6$	Nb-O_t	0,169	5,21	910-840				
		Nb-O_p	0,205	2,45	750-500	Mn-O (F)	0,219	0,86	≤ 340
		Nb-O_c	0,215	0,99	500-380				
	$MnTa_2O_6$	Ta-O_t	0,170	5,85	910-840				
		Ta-O_p	0,210	2,63	750-500	Mn-O (F)	0,220	0,89	≤ 340
		Ta-O_c	0,215	0,99	500-380				
$PbSb_2O_6$	$PbSb_2O_6$	Sb-O_{cyc}	0,200	2,11	670-470	Pb-O (F)	0,252	0,55	< 250
$Co_4Nb_2O_9$	$Co_4Nb_2O_9$	Nb-O_t	0,182	4,70					
		Nb-O_c	0,222	3,00					

Tableau VI-13- Champs de force calculés pour des oxydes-mixtes de structures différentes.

ceci de façon indépendante de leur longueur :

- les liaisons terminales ont des constantes de force très élevées (4-5 N/cm). Leur domaine de fréquences se situe vers 800-900 cm^{-1}.
- Parmi les liaisons pontées, les liaisons perpendiculaires ou de cycle ont des constantes de force plus élevées que les liaisons pontées simples.

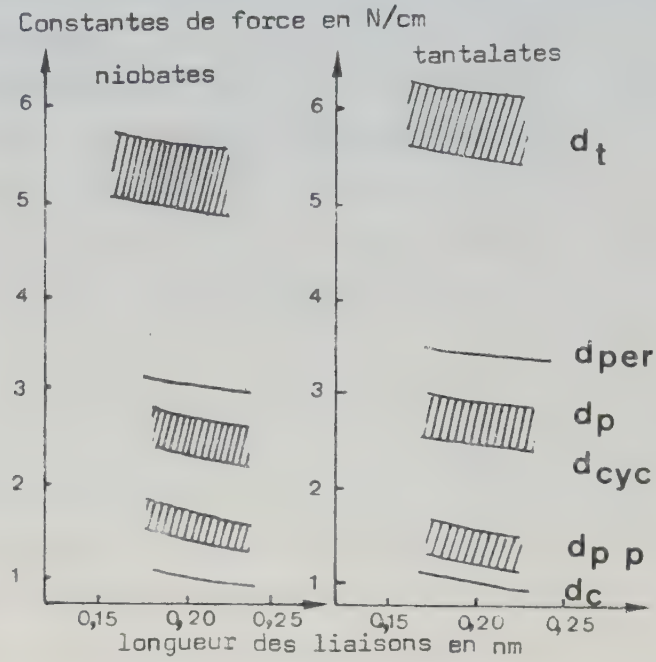


Figure VI-11-

Constantes de force d'élongation des liaisons Nb-O et Ta-O pour des structures différentes. ($d_{pp} = d_p$ dans les structures pyrochlore et pérovskite)

En deuxième lieu ces constantes d'élongation des liaisons M^V-O varient de façon sensible suivant l'enchainement des octaèdres. Si l'on regarde les liaisons pontées (550-720 cm^{-1}) : elles sont relativement faibles dans les structures où les octaèdres s'associent par les sommets (pyrochlore, pérovskite, $LiNbO_3$). Elles sont nettement plus fortes, à longueur égale et environnement chimique équivalent, lorsque les octaèdres s'associent par les arêtes ou par les faces, créant ainsi un édifice beaucoup plus compact.

Nous avons reporté sur la figure VI-11 les constantes de force en fonction des longueurs de liaisons. On voit qu'à longueur égale, les constantes d'élongation des liaisons M^V-O ont des valeurs variant dans un rapport 1 à 3 suivant l'environnement chimique et la façon dont s'associent les octaèdres. Il faut émettre des réserves pour les antimoniates dont les constantes de force sont beaucoup plus proches d'une structure à l'autre. Mais nous disposons de trop peu d'exemples pour généraliser sur ces composés.

En ce qui concerne les cations mono et divalents, les constantes d'élongation des liaisons M^{II}-O ou M^{I}-O sont très faibles lorsque ces atomes ne participent pas à la cohésion de la structure mais se logent dans les lacunes créées par le réseau des octaèdres (pérovskite, $LiNbO_3$, blocs 1 x 2). Ces constantes sont beaucoup plus fortes lorsque les liaisons M^{II}-O sont indispensables au maintien de l'édifice cristallin (columbite, $PbSb_2O_6$). Leurs mouvements apparaissent alors sur les spectres dès 300 m^{-1}. La structure trirutile fait un peu exception : on trouve des constantes d'élongation des liaisons M^{II}-O fortes car nous sommes en présence de petites cations et de liaisons très courtes.

Il est à remarquer que la masse de l'atome n'influence les fréquences des raies qu'en basses fréquences. Ainsi la comparaison entre niobates, tantalates et antimoniates est intéressante :
les liaisons Nb-O et Ta-O vibrent pratiquement toujours dans le même domaine de fréquences et leurs constantes de force sont très proches, légèrement plus fortes pour les tantalates, ce qui peut s'expliquer par le plus grand nombre d'électrons situés autour du tantale, rendant l'ensemble du cristal plus cohérent. On peut également constater que les tantalates présentent plutôt des structures où les octaèdres sont plus réguliers et les réseaux cristallins plus rigides (niobates columbite et tantalates trirutile pour les mêmes cations divalents).

Les constantes de déformation angulaire qui se définissent comme mesurant les forces directionnelles maintenant l'équilibre de configuration de l'angle (18) ont des valeurs comprises entre 0,50 et 1,20 N/cm. Ces constantes sont liées à la géométrie des lacunes de la structure et au caractère de covalence des liaisons qui forment l'angle. En effet on trouve de fortes valeurs des constantes de déformation angulaire dans les structures ménageant des lacunes larges et de formes sphériques ou rondes (structure pyrochlore et $PbSb_2O_6$) et dans des édifices cristallins à fort caractère covalent comme la structure trirutile.

Conclusion

Il était intéressant de replacer l'étude du champ de force des composés de structure pyrochlore et du type "$PbSb_2O_6$" dans un ensemble plus large de champs de force dans des structures différentes. Il a été possible, à partir de ces comparaisons, de relier les variations des constantes de force à l'environnement chimique et cristallographique créé par un certain édifice structural.

CONCLUSION GENERALE

Devant le nombre et l'intérêt des composés de structure pyrochlore (symétrie cubique Fd3m, Oh^7), tant d'un point de vue cristallographique que chimique, et les contradictions rencontrées dans les textes scientifiques concernant les spectres vibrationnels et les liaisons dans de tels solides, nous avons entrepris une étude de la liaison chimique et des champs de force dans certains composés pyrochlore par spectroscopie infra-rouge et Raman.

Pour mener à bien ce travail nous avons rassemblé un grand nombre de données expérimentales ou calculées :

1°) Nous avons synthétisé ou demandé des composés appartenant à des séries différentes afin d'obtenir des spectres infra-rouge et de diffusion Raman variés :

- quatre titanates : $Sm_2Ti_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$, $Y_2Ti_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$,
- deux zirconates et deux hafnates : $La_2B_2O_7$ et $Nd_2B_2O_7$ (B = Zr, Hf)
- six stannates : $A_2Sn_2O_7$ (A = La, Sm, Gd, Yb, Lu, Y)
- des niobate, tantalate et antimoniate : $Cd_2B_2O_7$ (B = Nb, Ta, Sb)
- des composés déficitaires en oxygène : $Ag_2Sb_2O_6$, $Tl_2Nb_2O_6$, $Tl_2Ta_2O_6$, $Na_2Sb_2O_6$,
- des composés oxyfluorés : $RbTa_2O_5F$, $RbNb_2O_5F$, $CsNb_2O_5F$, $TlNb_2O_5F$
- des composés non stoéchiométriques : $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ et $Pb_{1,5}Ta_2O_{6,5}$
- des solutions solides de niobates et tantalates présentant des mélanges cationiques sur des sites cristallographiques équivalents.
- deux niobates et deux tantalates rhomboédriques dont la structure est cisaillée : $Pb_{2,44}B_2O_{7,44}$ et $Pb_{2,3}B_2O_{7,3}$ (B = Nb, Ta)

2°) Outre la comparaison des spectres vibrationnels, l'attribution des raies a été déduite des spectres de diffusion Raman polarisés à 100 K d'un monocristal $Y_2Ti_2O_7$ fabriqué par MICHEL (laboratoire de chimie appliquée de l'état solide) par la méthode de Verneuil.

3°) Afin d'atteindre les champs de force, la distribution d'énergie potentielle et les modes normaux de vibration, nous avons éffectué l'analyse en coordonnées normales d'un composé pyrochlore $A_2B_2O_7$ et appliqué cette analyse à vingt-deux composés différents de structure pyrochlore.

4°) Pour préciser certaines difficultés concernant la symétrie des cristaux et dégager les apports mutuels des méthodes de diffraction des rayons X et de spectroscopie infra-rouge et Raman, nous avons entrepris la détermination de la structure d'un monocristal non stoéchiométrique : $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$, par la diffraction des rayons X.

Ce travail a amené un certain nombre de résultats:

1°) Dans ce mémoire, de nombreux spectres vibrationnels sont proposés, la structure pyrochlore a été caractérisée en spectroscopie infra-rouge et Raman, et des spectres-types ont été décrits, avec l'attribution des raies, la distribution d'énergie potentielle et les modes normaux de vibration.

2°) Avec les champs de force, les liaisons chimiques dans un édifice pyrochlore ont été caractérisées et étudiées: les deux réseaux constituant la structure pyrochlore ont des rigidités très différentes: on trouve un champ de force élevé dans le réseau des octaèdres qui soutient l'édifice cristallin et un champ beaucoup plus faible dans le réseau cationique, constitué de tétraèdres. Ce deuxième réseau cationique peut être lacunaire ou très perturbé sans modifier beaucoup la rigidité de la structure.

3°) Pour les stannates de terre rare et d'yttrium, l'évolution des fréquences et des constantes d'élongation des liaisons, en fonction du rayon ionique du cation de lanthanide est très significative: contrairement aux constantes d'élongation des liaisons A-O et A-O' qui ne varient pas, les constantes d'élongation des liaisons Sn-O croîssent de façon sensible lorsque le rayon ionique du cation A décroît, c'est-à-dire le paramètre de maille et la longueur de la liaison Sn-O décroîssent. Ces liaisons Sn-O, très covalentes, présentent donc des constantes de force d'élongation liées de façon très sensible à la longueur de la liaison, ce qui n'est pas le cas pour des liaisons à caractère plus ionique.

Ainsi les deux liaisons cationiques A-O etA-O' de longueur différente (0,23 et 0,25 nm) ont des constantes de force d'élongation du même ordre de grandeur. Ces faits nous ont amenés à discuter à plusieurs reprises des relations existant entre les constantes de force et les longueurs des liaisons, et donc aborder le problème de leur nature chimique et leur degré de covalence.

4°) En comparant les champs de force calculés avec la place des cations dans le tableau périodique, on voit que dans une même colonne et pour les éléments de transition, les constantes d'élongation dans les octaèdres sont plus faibles pour les éléments légers avec un rapport entre les constantes, pour deux éléments voisins proches de 0,85.

Le facteur primordial qui influence la valeur des constantes d'élongation dans les octaèdres est l'électronégativité des ions. Ainsi les cations Sb^{5+} et Sn^{4+} forment des liaisons de plus grande rigidité que les cations Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+} et les liaisons B-F ont des constantes d'élongation plus élevées que les liaisons B-O.

D'autre part, il faut noter que si un élément forme des liaisons plus rigides dans les octaèdres pa rapport à un autre élément, cela entraine un renforcement de la rigidité de tout l'édifice cristallin. Par exemple, les liaisons Sn-O ont des constantes d'élongation nettement plus élevées que les liaisons Ti-O, à cause de l'électronégativité de l'étain, et ceci se répercute sur les liaisons Ln-O qui seront elles-mêmes plus fortes dans les stannates que dans

les titanates. Ceci montre que, dans les oxydes, on ne peut parler des liaisons de façon isolée et qu'il faut considérer toute la structure cristalline environnante.

5°) Sur certains spectres de diffusion Raman, il existe des raies supplémentaires non attribuées: une raie large et peu intense à plus de 700 cm^{-1} et quelques raies au-dessous de 200 cm^{-1}. Comme le développe ANDERSON (A.ANDERSON, Raman effect, Vol.II, M.DEKKER INC, New-Yorc, 1973) ces raies ne sont pas exeptionnelles et traduisent:

- soit des phénomènes d'anharmonicité ou les modes accoustiques devenus actifs pour un vecteur d'onde q non nul.
- soit, plus probablement, un écart local à la symétrie O_h par des distorsions ou des dislocations dans l'édifice cristallin, ou une délocalisation des cations autour de leurs sites.
- soit des défauts de structure et micro-domaines annonçant les transformations de phase allotropiques ou morphotropiques.

6°) L'étude de structure, par diffraction des rayons X, d'un monocristal $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$ a abouti à un facteur de reliabilité de 0,08 et a montré qu'en présence de plomb, les sites 8b ne peuvent être tous occupés. Les résultats montrent également une distorsion des octaèdres et un comportement particulier des atomes de plomb.

7°) L'étude spectroscopique de certains composés dopés et présentant des mélanges cationiques sur des sites cristallographiques équivalents, met en évidence la contribution des spectres infra-rouge et Raman à la détermination des structures. En dopant des niobates et tantalates de plomb avec Al^{3+}, nous avons obtenu des composés nouveaux, l'aluminium se plaçant certainement dans des sites particuliers.

8°) Avec l'étude spectroscopique des niobates et tantalates de plomb rhomboédriques, nous avons caractérisé en absortion infra-rouge et diffusion Raman des structures présentant des cisaillements. Ceci est d'un grand intérêt pour la recherche de tels défauts car ils sont très difficiles à détecter par diffraction des rayons X, et les spectroscopies infra-rouge et Raman sont alors des méthodes simples et rapides de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de cisaillements

réguliers dans le cristal.

Pour replacer nos résultats dans un ensemble plus large, nous avons effectué l'analyse en coordonnées normales des composés ASb_2O_6 (A=Pb,Ba,Ca,Cd,Sr) et comparé les champs de force des pyrochlores aux champs de force calculés dans des oxydes mixtes différents. Pour l'ensemble des structures considérées: colombite, blocs 1x2, pérovskite, trirutile, type"$LiNbO_3$", type"$PbSb_2O_6$", type"$Co_4Nb_2O_9$" nous voyons que:

- La force des liaisons constituant les octaèdres varie en premier lieu avec l'environnement chimique de ces liaisons: les liaisons terminales pour lesquelles l'atome d'oxygène n'est relié qu'à un seul atome B (le niobium par exemple) ont des constantes de force d'élongation beaucoup plus élevées que les liaisons pontées pour lesquelles l'atome d'oxygène est relié à deux atomes B.

- La force de ces liaisons varie ensuite avec la façon dont s'enchaînent les octaèdres dans l'édifice cristallin: par exemple, des liaisons pontées du même type et de longueurs voisines seront plus rigides dans un ensemble où les octaèdres s'assemblent par une arête que dans un ensemble où les octaèdres se joignent par les sommets.

- Pour les autres cations, dont les constantes de force sont toujours beaucoup plus faibles que celles trouvées dans les octaèdres, on distingue deux cas: soit ces cations sont indispensables à la cohésion de la structure et les constantes de force d'élongation s'y rapportant sont alors relativement élevées, soit ces cations viennent se loger dans les lacunes créées par l'agencement des octaèdres et ne sont pas indispensables à la cohésion de l'édifice cristallin: les constantes de force d'élongation de leurs liaisons sont alors faibles.

Tous ces résultats montrent non seulement la grande richesse des composés de structure pyrochlore mais également la complexité de la liaison chimique qui, dans de tels édifices structuraux, doit obligatoirement être étudiée par rapport à son environnement cristallographique et chimique.

Au delà des nombreux résultats obtenus, l'ensemble de ce travail est loin d'être exhaustif et ouvre la voie à beaucoup d'autres travaux intéressants: par exemple l'étude des composés $ABB'X_6(H_2O)_x$ avec A= K,Rb,Tl,Cs,NH_4,Li,Na,Ag, et B ou B' = Nb,Ta,Sb,W,Te,Zn,Al,Co, Cr,Fe,Ni,Mn,Mg,V,Ga qui forment une série importante et prometteuse, ou l'étude spectroscopique des transformations de phase pyrochlore-wébérite et la comparaison de ces deux structures (étude de $Cd_2Sb_2O_7$, $Ca_2Sb_2O_7$, $Sr_2Sb_2O_7$), également l'étude des transformations morphotropiques (titanates) et la détermination de la structure des niobates et tantalates de plomb dopés à l'aluminium.

Ainsi, bien que n'ayant pu épuiser les nombreuses possibilités de ce sujet, il s'est avéré très fructueux et nous avons pu dégager un nombre important de résultats spectroscopiques, cristallographiques et chimiques.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1) F. JONA, G. SHIRANE, R. PEPINSKY, Phys. Rev. 98, n° 4 p. 903-9 (1955)

2) D. BERNARD, J. PANNETIER et J. LUCAS, ferroelectrics, 21, p. 429-31 (1978).

3) J. GRINS, M. NYGREN, T WALLIN, Rev. Chim. Miné. 17, p. 299-311 (1980)

4) C. MICHEL, D. GROULT, A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, J. inorg. nucl. Chem., 37, p. 251-55 (1975)

5) A. OKADA, J. Appl. Phys. 49 (8) p. 4495-99 (1978)

6) R.A. CHAPMAN, D.B. MEADOWCROFT and A.J. WALKDEN, J. Phys. D : Appl. Phys. 3 p. 307-19 (1970).

7) C. JACOBONI, Thèse de Doctorat es-Sciences, PARIS, (1975)

8) J.L. FOURQUET, Thèse de Doctorat es-Sciences, LE MANS, (1977).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1 - D. HOGARTH, Canadian Mineralogist, 6, p. 610 (1961)

2 - F. MACHATSCHKI, Z. Krist, 73, p. 159 (1929).

3 - A. PABST, American Mineralogist, 24, p. 566 (1939)

4 - O. ROSEN, A. WESTGREN, Geol. fören, Förhandl. 60, p. 226 (1938)

5 - O. ZEDLITZ, Z. Krist. 81, p. 253 (1931)

6 - International Tables for X. Ray Cristallography, Kynoch Press, Bormingham (1959).

7 - A. W. SLEIGHT, Inorg. Chem. 7 (9), p. 1704 (1968)

8 - J. PANNETIER These doc es Sciences, Rennes

9 - [illegible]ONA, G. SHIRANE, R. PEPINSKY, Phys. Rev. 98 (4), p. 903 (1955)

10 - R. COLLONGUES, la non stoechiométrie, Masson Edit. Paris (1971)

11 - B. DARRIET, M. RAT, J. GALY, P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull. 6, p. 1305-1316 (1971)

12 - J. PANNETIER, J. LUCAS, Mat. Res. Bull. 5, p. 797 (1970).

13 - O. KNOP, F. BRISSE, L. CASTELLIZ, Can. J. Chem. 47, p. 971 (1969)

14 - O. KNOP, F. BRISSE, Can. J. Chem. 46, p. 859-872 (1968).

15 - M. PEREZ Y JORBA, Thèse Paris (1962)

16 - A. W. SLEIGHT, Inorg. Chem. 8, p. 1807-1808 (1969)

17 - Mc CAULEY, Thèse Pensylvania, State University Park (1969)

18 - R. COLLONGUES, F. QUEYROUX, M. PEREZ Y JORBA, J. C. GILLES, Colloque international du CNRS (1964). Bull. Soc. Chim. 4, p. 1141-49 (1965).

19 - A. BYSTROM, Arkiv.fur kem. 18 b, 1 (1944)

20 - R. COSIER, A. WISE, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, R. OLAZCUAGA, J. PORTIER, C.R. Acad. Sci. 271 p. 142 (1970)

21 - J.K. BRANDON, M.D. MEGAW, Phil. Mag. 21, p. 189 (1970)

22 - A. CARPY, P. AMESTOY, J. GALY, C.R. Acad. Sci. 275, p. 833 (1972)

23 - M. BERNOTAT-WUIF, W. HOFFMANN, Naturwissenschaften, 67, 3, p. 141-2 (1980)

24 - A.W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull. 4, p. 377-380 (1969).

25 - J.L. FOURQUET, F. PLET, R. DE PAPE, Mat. Res. Bull., 10, p. 933-940 (1975).

26 - J.M. LONGO, P.M. RACCAM, J.B. GOODENOUGH, Mat. Res. Bull. 9, p. 191 (1969).

27 - I. MORGENSTERN-BADARAU, A. MICHEL, Ann. Chim. 6, p. 109 (1971).

28 - M. GANNE, M. TOURNOUX, Mat. Res. Bull. 10, p. 1313-18 (1975

29 - D. BABEL, G. PAUSEWANG, W. VIEBAHN, Naturfor. 22 b, p. 1219 (1967).

30 - G. LE FLEM, R. SALMON, C.R. Acad. Sci. 271, p. 1182 (1970)

31 - J.L. FOUR UET, C. JACOBONI, R. DE PAPE, Acta Cryst. B35, p. 1570-1573 (1979).

32 - C. ROBERT, G. DESGARDIN,B. RAVEAU, J. Inorg. Nucl. Chem. 41, n° 6, p. 893-4 (1979).

33 - M. GOREAUD, G. DESGARDIN, B. RAVEAU, J. Solid State. Chem. 27, 2, p. 145-51 (1979)

34 - G. MICHEL, D. GROULT, J.M. CHAILLEUX, B. RAVEAU, Rev. Chim. Miner. 13,(3) p. 283-9 (1976)

35 - C. JACOBONI Thèse de Doctorat es-Sciences, PARIS, (1975).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1 - S. BHAGAVANTAM et T. VENKATARYUDU, Proc. Indian Acad. Sc. A9, p. 224 (1939)

2 - J.L. FOURQUET, Thèse de Doctorat es-Sciences Le MANS (1977).

3 - R. ROTH, J. Res. Nat. , Bur. Std. 56, p. 17-25 (1956)

4 - C.G. WHINFREY, D. W. ECKART, A. TAUBER, J. Am. Chem. Soc. 82, p. 2695 (1960).

5 - C.G. WHINFREY and A. TAUBER, J. Am. Chem. Soc., 83, p. 755 (1961)

6 - F. BRISSE and O. KNOP, Can. J. Chem. 46, p. 859-73 (1968)

7 - L.H. BRIXNER, Inorg. Chem. 3, p. 1065 (1964)

8 - O. KNOP, F. BRISSE, L. CASTELLIZ and SUTARNO, Can. J. Chem. 43, p. 2812-26 (1965)

9 - W.R. COOK, Jr and H. JAFFE, Phys. Rev. 88, p. 1426 (1952)

10 - W.R. COOK, Jr and H. JAFFE, Phys. Rev. 89, p. 1297 (1953)

11 - F. JONA, G. SHIRANE, R. PEPINSKY, Phys. Rev. 98, n° 4 p. 903-909 (1955)

12 - F. BRISSE, D.J. STEWART, V. SEIDL and O. KNOP, Can J. Chem. 50 p. 3648-66 (1972)

13 - J. Y. MOISAN, J. PANNETIER et J. LUCAS, C.R.C. 271 p. 403 (1970)

14 - J.Y. MOISAN Thèse 3ème cycle, Rennes (1971)

15 - A. BYSTROM, Arkiv Kemi, 18 A, n° 21 (1944)

16 - R.S. ROTH, J. Res. National Bureau of Standards 62, n° 1 p. 27-38 (1959

17 - S. KEMMLER-SACK, W. RUDORFF, Z. Anorg. All. Chem. 344 p. 23-40 (1966)

18 - E.C. SUBBARAO, J. Am. Ceram. Soc., 44, n° 2 p. 92-5 (1961)

19 - J. BACHELIER, H. HERVIEU, E. QUEMENEUR, Bull. Soc., Chim., F 9-10 n° 1 p. 2593-5 (1973)

20 - J. BACHELIER, E. QUEMENEUR, Bull. Soc. Chim. Fr. VII, n° 1 p. 2399-401 (1974).

21 - I.N. BELAEV, A.F. PERESUN'KO, G.K. KOROLEV, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. V 19 (4) p. 547-51 (1976).

22- A.M. LEJUS, J.P. CONNAN, Rev. Int. Htes. Temp et Refract., t 11, p.215-18 (1974)

23 - T.C. DAMEN, S.P.S. PORTO and B. TELL, Phy. Rev. 142, p.570 (1966)

24- E. HUSSON, Y. REPELIN, H. BRUSSET, Spectrochim. Acta. 35 A, p. 1177-87 (1980).

25- E. HUSSON, Y. REPELIN, N.Q. DAO and H. BRUSSET, J. Chemical. Phys. 66, n° 11 p.5173-77 (1977).

26- Y. REPELIN, E. HUSSON et H. BRUSSET. Spectrochim. Acta 35 A, p. 937-48 (1979).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1) - E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. ROSS, Molécular vibrations, the theory of Infrared and Raman vibrational spectra. Mc Graw Hill (1955

2) - T. SHIMANOUCHI, M. TSUBOI et T. MIYAZAWA. The Journal of Chem. Phys. 35 n° 5 p. 1597 (1961)

3) - J.B. BATES, J. Chem. Phys., 56, p. 1910 (1972)

4) - J.H. SCHACHTSCHNEIDER, Shell Development Co. tech., Rep. 231-264 (1964).

5) - S. BHAGAVANTAM et T. VENKATARYUDU, Proc. Indian Acad. Sci. A9, p. 224 (1939).

6) - J.T. LAST, Phys. Rev. 105, 6, p. 1740-1750 (1957)

7)- E. HUSSON, Y. REPELIN, N.Q. DAO et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta, 33 A, p. 995-1001 (1977).

8) - E. HUSSON, Y. REPELIN et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta, 35 A, p. 1177-87 (1979).

9) - Y. REPELIN, E. HUSSON et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta, 35 A, p. 937-48 (1979).

10) - Y. REPELIN, E. HUSSON, N.Q. DAO et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta. 36 A, p. 253-58 (1980).

11) - TABLE des MASSES ATOMIQUES RELATIVES, Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) Par rapport à l'élément C = 12,00000.

12) - R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, Acta Cryst. B 25, p. 925-46 (1969).

13) - O. KNOP and F. BRISSE, Can. J. Chem., 47, p. 971-90 (1969).

14) - O. KNOP and F. BRISSE, Can. J. Chem., 43, p. 2812-26 (1965).

15) - J. PANNETIER, Thèse de Doctorat es-Sciences, Rennes (1974).

16) - W.J. BECKER, G. WILL, Z. Kristallog, 131 p. 278-88 (1970).

17) - D. MICHEL, M. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES, Mat. Res. Bull., 9, 1457-68 (1974).

18) - M. PEREZ Y JORBA, Thèse de doctorat de l'Université de Paris (1962

19) - D. MICHEL, M. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES, J. Raman. Spectroscopy, 5, p. 163-180 (1976).

20) - N.V. GUNDOVIN, F.M. PIRIDONOV, L.N. KOMISSAROVA et K.I. PETROV, Zhur. Neorg. Khim., 20, p. 582-86 (1975).

21) - R.A. Mc CAULEY, J. Opt. Soc. Am., 63, 6, p. 721-725 (1973).

22) - J.F. Mc. CAFFREY, N.T. Mc DEVITT et C. PHILLIPPI, J. Opt. Soc. Am., 61, n° 2 p. 209-12 (1971).

23) - W.E. KLEE et G. WEITZ, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, p. 2367-72 (1969).

24) - B.E. SCHEETZ and W.B. WHITE, Proc. 12 th. Rare Earth conb, V II, p. 524-33 (1976).

25) - L.M. ERSHOVA, B.V. IGNAT'EV, L.P. KUSALOVA, E.E. LOMONOVA, V.I. MYZINA, V.M. TATARINTSEV, Inorg. mater. (USA), 13, n° 11, p. 1634-36 (1977).

26) - R. LOUDON, Phys. Rev. 137 A, p. 1784 (1965)

27) - P. AHMAD L. DIXIT et N.K. SANYAL, Indian J. Pure Appl. Phys. 12, p. 489 (1974).

28) N.K. SANYAL et L. DIXIT, Indian J. Pure Appl. Phys. 11 p.452(19

29) - E. HUSSON, Y. REPELIN et H. BRUSSET, J. Solid. State Chem. 33, p. 375-84 (1980).

30) - J.T. LAST, Phys. Rev. 105 (6) 1740-50 (1957)

31) - W.G. NILSEN and J.G. SKINNER, J. of Chemical Physics, 47 n° 4, p. 1413-18 (1967).

32) - M.C. SAINE, Thèse de Doctorat es-Sciences PARIS (1981)

33) - L. PAULING The Chemical Bond, Cornell University Press Ithaca - New-York (1967)

34) - C.H. PERRY, J.H. FERTEL and T.F. Mc NELLY J. of Chemical Physics, 47, n°5 p. 1619-25 (1967)

35) - M. DIDOMENICO, Jr. S.H. WEMPLE and S.P.S. PORTO and R.P. BAUMAN, Physical. Revew, 174, n°2, p. 522-30 (1968).

36) - A. ANDERSON, Raman effect Vol. II, M. DEKKER INC, New-York, (1973).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1 - Y. REPELIN, E. HUSSON et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta., 35 A, p. 937-48. (1979)

2 - Y. REPELIN, E. HUSSON, N. Q. DAO et H. ERUSSET, Spectrochim. Acta, 35 A, p. 1165-75 (1979).

3 - Y. REPELIN, E. HUSSON, N.Q. DAO et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta, 36 A, p. 253-8 (1980).

4 - E. HUSSON, Y. REPELIN, H. BRUSSET, Spectrochim. Acta, 35 A, p. 1177-87 (1979).

5 - E. HUSSON, Y. REPELIN, N.Q. DAO, H. BRUSSET, J. Chemical Physics, 68, n° 11 p. 5173-77 (1977).

6 - G. SHIRANE, R. PEPINSKY, Phys. Rev. 92, p. 504 (1953).

7 - JONA, G. SHIRANE, R. PEPINSKY, Phy. Rev. 98 (4) p. 903-9 (1955).

8 - R.S. ROTH, J. Amer. Ceram. Soc. 44 (2) p. 49-50 (1961)

9 - M. KESTIGIAN, J. Amer. Ceram. Soc., 46 (11) p. 563-64 (1963)

10 - F. BRISSE, D.J. STEWART, V. SEIDL and O. KNOP, Can. J. Chem. 50, p. 3648-65 (1972)

11 - K.V. PISAREV, I.G. SINII, E.G. KUZ'MINOV and I.E. MYL'NIKOVA, Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Fizicheskaya, V. 41 (3) p. 588-91 (1977)

12 - M. BACCAREDA, Gazz. Chim. Iral., 66 p. 539 (1936).

13 - J.Y. MOISAN, Thèse 3ème cycle - Rennes (1971).

14 - A. BYSTRÖM, Arkiv for Kemi, minéralogio geologi, 18 A, n° 21 (1944)

15 - G. JEANNE, B. RAVEAU, C.R. Acad. Sc. Paris t.279, Série C p. 565-8 (1974)

16 - L. PAULING. The Chemical Bond. Cornell University Press - Ithaca - New-York (1967).

17 - J.L. FOURQUET Thèse Doctorat es-Sciences Le Mans (1977)

18 - J.L. FOURQUET, F. PLET et R. de PAPE, Mat. Res. Bull. 10 p. 933-40 (1975).

19 - R. FRANCK, Thèse de Doctorat es-Sciences - Paris - (1972).

20 - H. BERNOTAT-WULF, W. HOFFMANN, Naturwissenschaften, 67, 3, p. 141-2 (1980)

21 - V.S. KEMMLER-SACK, W. RÜDORFF, Z. anorg. allg. Chemie. 344, p. 23-40 (1966)

22 - S. ROTH, J. Res. Nat. Bur. Stand. 62, n° 1 (1959)

23 - G. ORY, J.L. FOURQUET, C. JACOBONI, J.P. MIRANDAY, R. de PAPE, C.R. Acad. Sc., 273, série C, p. 747-50 (1971)

24 - J.L. FOURQUET, C. JACOBONI et R. de PAPE, Acta Cryst., B35, p. 1570-73 (1979).

25 - M.C. SAINE, Thèse de Doctorat es-Science PARIS (1981).

26 - H. BRUSSET, R. MAHE et U AUN KYI, Mat. Res. Bull., 7, p. 1061-74 (1972)

27 - H. BERNOTAT-WULF, 5 th European Crystallographic Meeting de Copenhague (Août 1979).

28 - J. PANNETIER et J. LUCAS, Mat. Res. Bull. 5, p. 797-806 (1970)

29 - W.W. BARKER, J. GRAHAM, O. KNOP, F. BRISSE, Chem. Extended defects non metals-solids, proc. inst. advan. Study (1979), 198-206 Edited by Eyeing, Leroy North Holland Publ. Co (Amsterdam).

30 - TABLES DES MASSES ATOMIQUES RELATIVES, Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) par rapport à l'élément C = 12,000000

31 - R.D. SHANNON and C.T. PREWIT, Acta, Cryst. B25, p. 925-46 (1969)

32 - J. PANNETIER, Thèse de Doctorat es-Sciences Rennes (1974)

33 - Y. CALAGE et J. PANNETIER, J. Phys. Chem. Solid., 38, p. 711-18 (1977).

34 - D. WEIGEL, revue de physique appliquée, 12, n° 5, p. 637-45 (1977)

35 - M. GANNE et M. TOURNOUX, Mat. Res. Bull., 10, p. 1313-18 (1975).

36 - S.D. ROSS, Spectrochim. Acta, 32A, p1331-4 (1976)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1 - M. C. SAINE, Thèse de Doctorat es-Sciences PARIS (1981),

2 - J. BACHELIER et E. QUEMENEUR, Bull. Soc. Chim. Fr., 5, p. 2399-401 (1974)

3 - J. BACHELIER, F. MATHIEU et E. QUEMENEUR, Bull. Soc. Chim. Fr., 9-10, p. 1989-91 (1975)

4 - C. JACOBONI, Thèse Doctorat es-Sciences PARIS (1975)

5 - A. PABST, American Mineralogist 24, p. 566-76 (1939)

6 - D. G. W. SMITH " Short Course in Microbean Techniques " Appendix 7, Mineralogical Assoc of Ca ıda,

7 - J. RUCKLIDGE et E. L. GASPARINI, Communication personnelle (1969) Université de Toronto.

8 - B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull. Vol. 6, p. 1305-16 (1971)

9 - D. BERNARD, J. PANNETIER et J. LUCAS, Ferroelectrics, V. 21, p. 429-31 (1978)

10 - M. T. VANDENBORRE, M. CHUBB, R. MAHE et H. BRUSSET, C. R. Acad. Sc. PARIS, t. 284, p. 179-82 (1977).

11 - F. BRISSE, D. J. STEWART, V. SEIDL and O. KNOP, can. J. Chem., 50, p. 3648-66 (1972)

12 - G. MEUNIER, Thèse de Doctorat es-Sciences BORDEAUX 1 (1974)

13 - J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON et A. ASTRÖM J. Solid. State. Chem. 13, p. 142-59 (1975).

14 - J. R. GAVARRI et D. WEIGEL et A. W. HEWAT J. Solid. State. Chem. 23, p. 327-39 (1978).

15 - J. P. VIGOUROUX, Thèse Doctorat d'Ingénieur PARIS (1980)

16 - J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS J. Solid. State Chem. 21 p. 203-9 (1977).

17 - J. TREHOUX, Thèse doctorat es-Sciences LILLE (1981)

18 - J. L. FOURQUET, Thèse doctorat es-Sciences LE MANS (1977)

19 - A. W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull., 9, p. 1437-42 (1974)

20 - C. MICHEL, D. GROULT, A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, J. Inorg. Nucl Chem. 37, p. 251-55 (1975)

21 - V. C. FARMER, Infrared Spectra of Minerals , Mineralogica Society, monograp London (1974).

22 - P. ALAIN, J. P. COUTURES et P. PIRIOU, J. Raman Spect. 8, n° 2, p. 88-91 (1979).

23 - P. ALAIN et B. PIRIOU, Solid State Communication, 17, p. 35-39 (1975).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

1 - A. MAGNELI, Arkiv. Kemi. Miner. Geol. 15B n° 3, p. 1-6 (1941)

2 - R. FRANCK Thèse de Doctorat es-Sciences PARIS (1972)

3 - R. FRANCK, C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF et J. GUILLERMET, Spectrochim. Acta, 30A, p. 1 (1974)

4 - J. BHAGAVANTAM et T. VENKATARYUDU, Proc. Indian Acad. Sci., A9, p. 224 (1939)

5 - E. HUSSON, Y. REPELIN et H. BRUSSET, Spectrochim. Acta, 35 A, p. 1177-87 (1979)

6 - E. HUSSON, Y. REPELIN et H. BRUSSET, J. Solid. State. Chem.

7 - R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. 14, p. 1 (1946)

8 - E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, J. Chem. Phys. 67, p. 1157 (1977)

9 - P. AHMAD et N K. SANYAL, Spectrosco. Letters 8, 1, p. 39 (1976)

10 - E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, Mat. Res. Bull. 12, p. 1199-2006 (1977)

11 - Y. REPELIN, E. HUSSON et H. BRUSSET, Spectrochim Acta, 35A, p 937-48 (1979).

12 - Y. REPELIN, E. HUSSON, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, spectrochim. Acta, 35A, p. 1165-75. (1979)

13 - Y. REPELIN, E. HUSSON, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, spectrochim Acta, 35A, p. 253-8 (1980).

14 - Y. REPELIN, E. HUSSON, H. BRUSSET Spectrochim Acta $LiNbO_3$, à paraitre.

15 - Y. REPELIN, E. HUSSON, H. BRUSSET, Spectrochim. Acta $Co_4Nb_2O_9$, à paraitre.

16 - R. T. SANDERSON, Inorganic Chemistry, Reinhold, New-York (1967)

17 - L. PAULING, The Chemical Bond, Cornell University Press (1966)

18 - LLEWELLYN H. JONES, Inorganic vibrational spectroscopy, Marcel Dekker Inc New-York (1971).

ANNEXE

PLAN DE L ' ANNEXE

pages

1°) Analyse en coordonnées normales et sorties des programmes pour deux composés $A_2B_2O_7$ de structure pyrochlore:

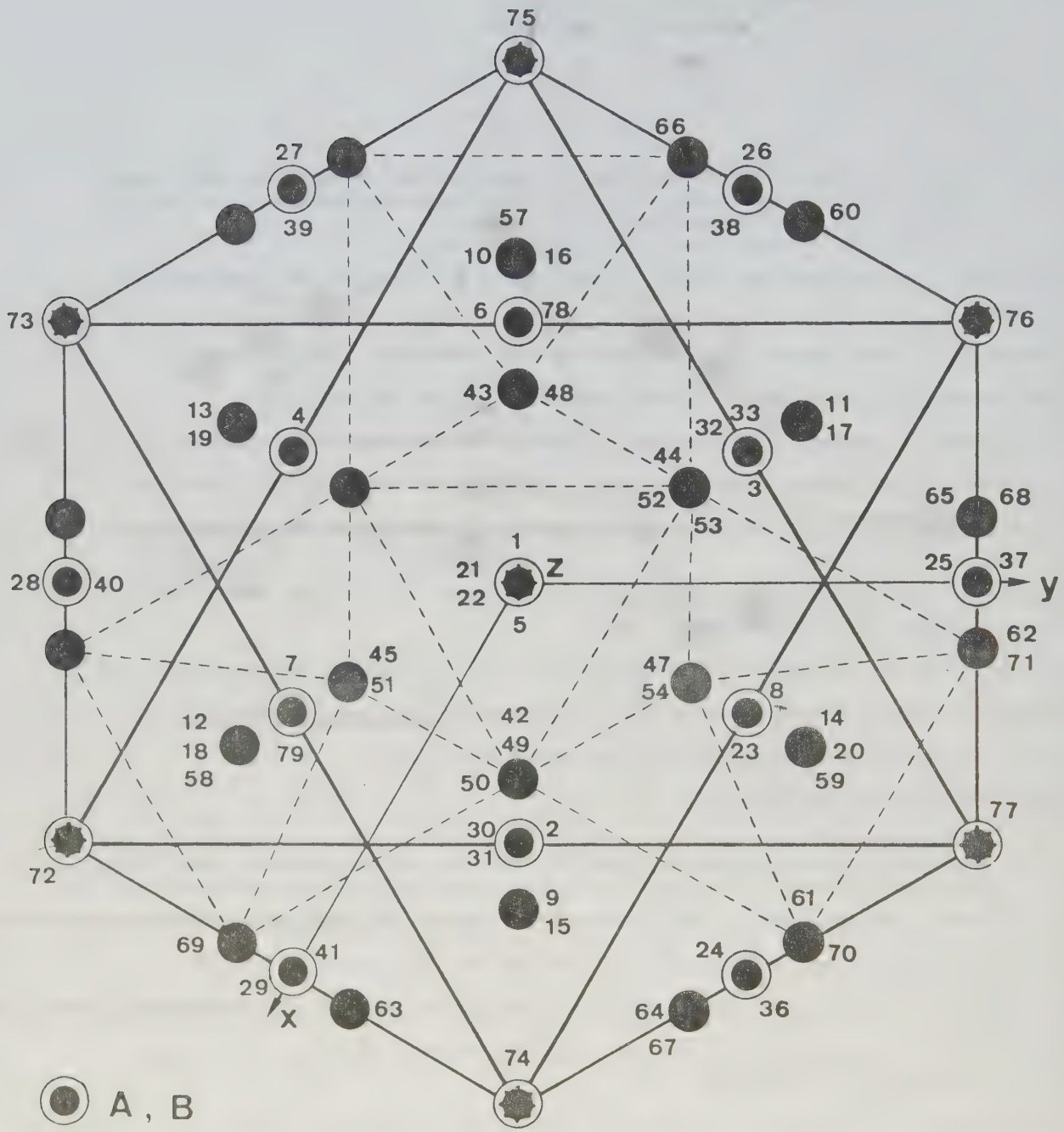
- Projection et numéros des atomes ayant servis à l'analyse en coordonnées normales. A 2
- Coordonnées héxagonales et cartésiennes des atomes de $Y_2Ti_2O_7$. A 3
- Coordonnées héxagonales et cartésiennes des atomes de $Cd_2Ta_2O_7$. A 6
- Coordonnées internes définies dans l'analyse en coordonnées normales. A 9
- Coordonnées de symétrie définies dans l'analyse en coordonnées normales. A 12
- Coordonnées des atomes fictifs ayant permis d'introduire les angles plats O'-A-O' . A 17
- Matrices f et expressions littérales des constantes de force définissant les constantes d'intéraction. A 18
- Distribution de l'énergie potentielle pour $Y_2Ti_2O_7$(sortie du programme VSEC). A 23
- Vecteurs propres calculés pour $Y_2Ti_2O_7$ (sortie du programme VSEC). A 24
- Distribution de l'énergie potentielle pour $Cd_2Ta_2O_7$. A 27
- Vecteurs propres calculés pour $Cd_2Ta_2O_7$. A 28

2°) Analyse en coordonnées normales et sorties des programmes pour $PbSb_2O_6$:

- Coordonnées héxagonales et cartésiennes des atomes de $PbSb_2O_6$; A 31
- Coordonnées internes définies dans l'analyse en coordonnées normales. A 32
- Coordonnées de symétrie définies dans l'analyse en coordonnées normales. A 33
- Matrices f et expressions littérales des constantes de force définissant les constantes d'intéraction. A 36
- Distribution de l'énergie potentielle pour $PbSb_2O_6$ (sortie du programme VSEC). A 38

3°) Etude de la structure de $Pb_{1,97}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$:

- Liste des facteurs de structure observés et calculés . A 40



Projection sur un plan orthogonal à l'axe d'ordre trois des atomes d'un composé pyrochlore ayant contribués à l'analyse en coordonnées normales.

Coordonnées hexagonales et cartésiennes des atomes

de $Y_2Ti_2O_7$ avec une maille primitive rhomboédrique

$a_{hex} = 0.71344$ nm $\quad$ $a_{cub} = 1.00896$ nm

$c_{hex} = 1.74757$ nm $\quad$ u (48 f) = 0.329

ome	n° atome	X hex. n m x 10	X cart. n m x 10	Y hex. n m x 10	Y cart. n m x 10	Z n m x 10
Ti	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Ti	2	2.378140	2.059529	1.189070	0.000000	2.912615
Ti	3	-1.189070	-1.029764	1.189070	1.783604	2.912615
Ti	4	-1,189070	-1.029764	-2.378140	-1.783605	2.912615
Y	5	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	8.737850
Y	6	-2.378140	-2.059529	-1.189070	0.000000	5.825233
Y	7	1.189070	1.029764	-1.189070	-1.783604	5.825233
Y	8	1.189070	1.029764	2.378140	1.783605	5.825233
O	9	2.815718	2.438483	1.407859	0.000000	4.829118
O	10	-2.815718	-2.438483	-1.407859	0.000000	12.646582
O	11	-1.407859	-1.219241	1.407859	2.111788	4.829118
O	12	1.407859	1.219241	-1.407859	-2.111788	12.646582
O	13	-1.407859	-1.219241	-2.815718	-2.111789	4.829118
O	14	1.407859	1.219241	2.815718	2.111789	12,646582
O	15	2.815718	2.438483	1.407859	0.000000	9.198043
O	16	-2.815718	-2.438483	-1.407859	0.000000	8.277657
O	17	-1.407859	-1.219241	1.407859	2.111788	9.198043
O	18	1.407859	1.219241	-1.407859	-2.111788	8.277657
O	19	-1.407859	-1.219241	-2.815718	-2.111789	9.198043
O	20	1.407859	1.219241	2.815718	2.111789	8.277657
X	21	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	10.922312
X	22	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	6.553387
Ti	23	1.189070	1.029764	2.378140	1.783605	-2.912615
Ti	24	3.567210	3.089294	3.567210	1.783605	8.737850
Ti	25	0.000000	0.000000	3.567210	3.567210	8.737850
Ti	26	-3.567210	-3.089294	0.000000	1.783605	8.737850
Ti	27	-3.567210	-3.089294	-3.567210	-1.783605	8.737850
Ti	28	0.000000	0.000000	-3.567210	-3.567210	8.737850
Ti	29	2.567210	3.089294	0.000000	0.000000	8.737850

atome	n°	X hex.	X cart.	Y hex.	Y cart.	Z
Y	30	2.378140	2.059529	1.189070	0.000000	11,650465
Y	31	2.378140	2.059529	1.189070	0.000000	-5.825233
Y	32	-1.189070	-1.029764	1.189070	1.783604	11.650465
Y	33	-1.189070	-1.029764	1.189070	1.783604	-5.825233
Y	34	-1.189070	-1.029764	-2.378140	-1.783605	11.650465
Y	35	-1.189070	-1.029764	-2.378140	-1.783605	-5.825233
Y	36	3.567210	3.089294	3.567210	1.783605	0.000000
Y	37	0.000000	0.000000	3.567210	3.567210	0.000000
Y	38	-3.567210	-3.089294	0.000000	1.783605	0.000000
Y	39	-3.567210	-3.089294	-3.567210	-1.783605	0.000000
Y	40	0.000000	0.000000	-3.567210	-3.567210	0.000000
Y	41	3.567210	3.089294	0.000000	-1.783605	0.000000
O	42	1.940562	1.680576	0.970281	0.000000	0.996115
O	43	-1.940562	-1.680576	-0.970281	0.000000	-0.996115
O	44	-0.970281	-0.840288	0.970281	1.455422	0.996115
O	45	0.970281	0.840288	-0.970281	-1.455422	-0.996115
O	46	-0.970281	-0.840288	-1.940562	-1.455422	0.996115
O	47	0.970281	0.840288	1.940562	1.455422	-0.996115
O	48	-1.940562	-1.680576	-0.970281	0.000000	3.372810
O	49	1.940562	1.680576	0.970281	0.000000	-3.372810
O	50	1.940562	1.680576	0.970281	0.000000	14.102890
O	51	0.970281	0.840288	-0.970281	-1.455422	3.372810
O	52	-0.970281	-0.840288	0.970281	1.455422	-3.372810
O	53	-0.970281	-0.840288	0.970281	1.455422	14.102890
O	54	0.970281	0.840288	1.940562	1.455422	3.372810
O	55	-0.970281	-0.840288	-1.940562	-1.455422	-3.372810
O	56	-0.970281	-0.840288	-1.940562	-1.455422	14.102890
O	57	-2.815718	-2.438483	-1.407859	0.000000	-4.829118
O	58	1.407859	1.219241	-1.407859	-2.111788	-4.829118
O	59	1.407859	1.219241	2.815718	2.111789	-4.829118
O	60	-3.348421	-2.899818	0.437578	2.111788	2.452423
O	61	3.348421	2.899818	3.785999	2.111789	-2.452423
O	62	0.437578	0.378953	3.785999	3.567210	-2.452423
O	63	3.785999	3.278771	0.437578	-1.455422	2.452423
O	64	3.785999	3.278771	3.348421	1.455421	2.452423

tome	n°	X hex.	X cart.	Y hex.	Y cart.	Z
O	65	-0.437578	-0.378953	3.348421	3.567210	2.452423
O	66	-3.785999	-3.278771	-0.437578	1.455422	10.654352
O	67	3.785999	3.278771	3.348421	1.455421	6.821348
O	68	-0.437578	-0.378953	3.348421	3.567210	6.821348
O	69	3.348421	2.899818	-0.437578	-2.111788	10.654352
O	70	3.348421	2.899818	3.785999	2.111789	10.654352
O	71	0.437578	0.378953	3.785999	3.567210	10.654352
X	72	2.378140	2.059529	-2.378140	-3.567210	5.097078
X	73	-2.378140	-2.059529	-4.756279	-3.567210	12.378620
X	74	4.756279	4.119059	2.378140	0.000000	12.378620
X	75	-4.756279	-4.119059	-2.378140	0.000000	5.097078
X	76	-2.378140	-2.059529	2.378140	3.567210	12.378620
X	77	2.378140	2.059529	4.756279	3.567210	5.097078
Ti	78	-2.378140	-2.059529	-1.189070	0.000000	-2.912615
Ti	79	1.189070	1.029764	-1.189070	-1.783604	-2.912615

Correspondance entre les atomes voisins et les atomes de la maille primitive

23	4	38	8	53	18	68	10
24	3	39	7	54	19	69	13
25	2	40	6	55	20	70	11
26	4	41	8	56	20	71	9
27	3	42	10	57	10	72	21
28	2	43	9	58	12	73	22
29	4	44	12	59	14	74	22
30	6	45	11	60	20	75	21
31	6	46	14	61	17	76	22
32	7	47	13	62	15	77	21
33	7	48	15	63	20	78	2
34	8	49	16	64	18	79	3
35	8	50	16	65	16		
36	7	51	17	66	13		
37	6	52	18	67	12		

Coordonnées hexagonales et cartesiennes de

$Cd_2 Ta_2 O_7$ pyrochlore dans le groupe $R\bar{3}m$

$a_{hex} = 0.7340$ nm $\quad$ $a_{cub} = 1.038$ nm

$c_{hex} = 1.7979$ nm $\quad$ u (48 f) = 0.317

atome	n° atome	X hex. n m x 10	X cart. n m x 10	Y hex. n m x 10	Y cart. n m x 10	Z n m x 10
Ta	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00000
Ta	2	2.446666	2.118875	1.223333	0.000000	2.99650
Ta	3	-1.223333	-1.059437	1.223333	1.835000	2.99650
Ta	4	-1.223333	-1.059437	-2.446666	-1.835000	2.99650
Cd	5	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	8.98950
Cd	6	-2.446666	-2.118875	-1.223333	0.000000	5.99300
Cd	7	1.223333	1.059437	-1.223333	-1.835000	5.99300
Cd	8	1.223333	1.059437	2.446666	1.835000	5.99300
O	9	3.033866	2.627405	1.516933	0.000000	4.88429
O	10	-3.033866	-2.627405	-1.516933	0.000000	13.09470
O	11	-1.516933	-1.313702	1.516933	2.275400	4.88429
O	12	1.516933	1.313702	-1.516933	-2.275399	13.09470
O	13	-1.516933	-1.313702	-3.033866	-2.275400	4.88429
O	14	1.516933	1.313702	3.033866	2.275400	13.09470
O	15	3.033866	2.627405	1.516933	0.000000	9.37904
O	16	-3.033866	-2.627405	-1.516933	0.000000	8.59995
O	17	-1.516933	-1.313702	1.516933	2.275400	9.37904
O	18	1.516933	1.313702	-1.516933	-2.275400	8.59995
O	19	-1.516933	-1.313702	-3.033866	-2.275400	9.37904
O	20	1.516933	1.313702	3.033866	2.275400	8.59995
X	21	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	11.23687
X	22	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	6.74212
Ta	23	1.223333	1.059437	2.446666	1.835000	-2.99650
Ta	24	3.670000	3.178313	3.670000	1.835000	8.98950
Ta	25	0.000000	0.000000	3.670000	3.670000	8.98950
Ta	26	-3.670000	-3.178313	0.000000	1.835000	8.98950
Ta	27	-3.670000	-3.178313	-3.670000	-1.835000	8.98950
Ta	28	0.000000	0.000000	-3.670000	-3.670000	8.98950
Ta	29	3.670000	3.178313	0.000000	-1.835000	8.98950

atome	n°	X hex.	X cart.	Y hex.	Y cart.	Z
Cd	30	2.446666	2.118875	1.223333	0.000000	11.986000
Cd	31	2.446666	2.118875	1.223333	0.000000	-5.993000
Cd	32	-1.223333	-1.059437	1.223333	1.835000	11.986000
Cd	33	-1.223333	-1.059437	1.223333	1.835000	-5.993000
Cd	34	-1.223333	-1.059437	-2.446666	-1.835000	11.986000
Cd	35	-1.223333	-1.059437	-2.446666	-1.835000	-5.993000
Cd	36	3.670000	3.178313	3.670000	1.835000	0.000000
Cd	37	0.000000	0.000000	3.670000	3.670000	0.000000
Cd	38	-3.670000	-3.178313	0.000000	1.835000	0.000000
Cd	39	-3.670000	-3.178313	-3.670000	-1.835000	0.000000
Cd	40	0.000000	0.000000	-3.670000	-3.670000	0.000000
Cd	41	3.670000	3.178313	0.000000	-1.835000	0.000000
O	42	1.859467	1.610346	0.929734	0.000000	1.108706
O	43	-1.859467	-1.610346	-0.929734	0.000000	-1.108706
O	44	-0.929734	-0.805173	0.929734	1.394600	1.108706
O	45	0.929734	0.805173	-0.929734	-1.394600	-1.108706
O	46	-0.929734	-0.805173	-1.859467	-1.394600	1.108706
O	47	0.929734	0.805173	1.859467	1.394600	-1.108706
O	48	-1.859467	-1.610346	-0.929734	0.000000	3.386044
O	49	1.859467	1.610346	0.929734	0.000000	-3.386044
O	50	1.859467	1.610346	0.929734	0.000000	14.592956
O	51	0.929734	0.805173	-0.929734	-1.394600	3.386044
O	52	-0.929734	-0.805173	0.929734	1.394600	-3.386044
O	53	-0.929734	-0.805173	0.929734	1.394600	14.592956
O	54	0.929734	0.805173	1.859467	1.394600	3.386044
O	55	-0.929734	-0.805173	-1.859467	-1.394600	-3.386044
O	56	-0.929734	-0.805173	-1.859467	-1.394600	14.592956
O	57	-3.033866	-2.627405	-1.516933	0.000000	-4.884294
O	58	1.516933	1.313702	-1.516933	-2.275400	-4.884294
O	59	1.516933	1.313702	3.033866	2.275400	-4.884294
O	60	-3.376400	-2.924048	0.587199	2.275400	2.606955
O	61	3.376400	2.924048	3.963600	2.275400	-2.606955
O	62	0.587199	0.508529	3.963600	3.670000	-2.606955
O	63	3.963600	3.432578	0.587199	-1.394600	2.606955
O	64	3.963600	3.432578	3.376400	1.394600	2.606955

atome	n°	X hex.	X cart.	Y hex.	Y cart.	Z
O	65	-0.587199	-0.508529	3.376400	3.670000	2.606955
O	66	-3.963600	-3.432578	-0.587199	1.394600	10.877295
O	67	3.963600	3.432578	3.376400	1.394600	7.101705
O	68	-0.587199	-0.508529	3.376400	3.670000	7.101705
O	69	3.376400	2.924048	-0.587199	-2.275400	10.877295
O	70	3.376400	2.924048	3.963600	2.275400	10.877295
O	71	0.587199	0.508529	3.963600	3.670000	10.877295
X	72	2.446666	2.118875	-2.446666	-3.670000	5.243874
X	73	-2.446666	-2.118875	-4.893333	-3.670000	12.735124
X	74	4.893333	4.237750	2.446666	0.000000	12.735124
X	75	-4.893333	-4.237750	-2.446666	0.000000	5.243874
X	76	-2.446666	-2.118875	2.446666	3.670000	12.735124
X	77	2.446666	2.118875	4.893333	3.670000	5.243874
Ta	78	-2.446666	-2.118875	-1.223333	0.000000	-2.996500
Ta	79	1.223333	1.059437	-1.223333	-1.835000	-2.996500

Correspondance entre les atomes voisins et les atomes de la maille primitive

23	4	38	8	53	18	68	10
24	3	39	7	54	19	69	13
25	2	40	6	55	20	70	11
26	4	41	8	56	20	71	9
27	3	42	10	57	10	72	21
28	2	43	9	58	12	73	22
29	4	44	12	59	14	74	22
30	6	45	11	60	20	75	21
31	6	46	14	61	17	76	22
32	7	47	13	62	15	77	21
33	7	48	15	63	20	78	2
34	8	49	16	64	18	79	3
35	8	50	16	65	16		
36	7	51	17	66	13		
37	6	52	18	67	12		

Liste des coordonnées internes définies dans l'analyse en coordonnées normales de $A_2B_2O_7$ pyrochlore.

		E	C_3^1	C_3^2	S_6^1	S_6^2	i	C_2^1	C_2^2	C_2^3	σd_1	σd_2	σd_3
B–O	d_1	1-42 1	1-44 2	1-46 3	1-47 4	1-45 5	1-43 6	1-43	1-45	1-47	1-46	1-42	1-44
	d_2	2-9 7	3-11 8	4-13 9	23-59 10	79-58 11	78-57 12	78-57	79-58	23-59	4-13	2-9	3-11
	d_3	2-54 13	3-48 14	4-51 15	23-52 16	79-49 17	78-55 18	78-52 19	79-55 20	23-49 21	4-48 22	2-51 23	3-54 24
O–B–O	a_1	42-1-47 25	44-1-43 26	46-1-45 27	47-1-44 28	45-1-42 29	43-1-46 30	43-1-44	45-1-46	47-1-42	43-1-46	42-1-45	44-1-47
	a_2	42-1-44 31	44-1-46 32	46-1-42 33	47-1-43 34	45-1-47 35	43-1-45 36	47-1-43	43-1-45	45-1-47	44-1-46	46-1-42	42-1-44
	a_3	42-2-54 37	44-3-48 38	46-4-51 39	47-23-52 40	45-79-49 41	43-78-55 42	43-78-52 43	45-79-55 44	47-23-49 45	46-4-48 46	42-2-51 47	44-3-54 48
	a_4	9-2-54 49	11-3-48 50	13-4-51 51	59-23-52 52	58-79-49 53	57-78-55 54	57-78-52 55	58-79-55 56	59-23-49 57	13-4-48 58	9-2-51 59	11-3-54 60
	a_5	64-2-54 61	60-3-48 62	49-23-61 63	62-23-52 64	54-3-65 65	51-2-63 66	64-2-54	60-3-48	49-23-60	62-23-52	51-2-63	54-3-65
	a_6	51-2-54 67	54-3-48 68	48-4-51 69	49-23-52 70	55-79-49 71	52-78-55 72	52-78-55	55-79-49	49-23-52	48-4-51	51-2-54	54-3-48
B–O–B	h_1	1-42-2 73	1-44-3 74	1-46-4 75	1-47-23 76	1-45-79 77	1-43-78 78	1-43-78	1-45-79	1-47-23	1-46-4	1-42-2	1-44-3
	h_2	2-54-3 79	3-48-4 80	4-51-2 81	23-52-78 82	79-49-23 83	78-55-79 84	23-52-78	78-55-79	79-49-23	3-48-4	4-51-2	2-54-3
A–O	D_1	5-15 85	5-17 86	5-19 87	5-20 88	5-18 89	5-16 90	5-16	5-18	5-20	5-19	5-15	5-17

		E	C_3^1	C_3^2	S_6^1	S_6^2	i	C_2^1	C_2^2	C_2^3	σd_1	σd_2	σd_3
A–O	D_2	30 15 91	32 17 92	34 19 93	8 20 94	7 18 95	6 16 96	6 16	7 18	8 20	34 19	30 15	32 17
	D_3	30 14 97	32 10 98	34 12 99	8 11 100	7 9 101	6 13 102	6–11 103	7–13 104	8–9 105	34–10 106	30–12 107	32–14 108
O–A–O	b_1	15 5 20 109	17 5 16 110	19 5 18 111	20 5 17 112	18 5 15 113	16 5 19 114	17–5–16	19 5 18	15–5–20	16–5–19	18–5–15	20–5–17
	b_2	15 5 17 115	17–5–19 116	19 5 15 117	20–5–16 118	18–5–20 119	16–5–18 120	20–5–16	16–5–18	18–5–20	17–5–19	19–5 15	15–5–17
	b_3	50 30 12 121	53–32 14 122	56–34–10 123	54–8–9 124	51–7–13 125	48–6–11 126	48–6–13 127	51–7–9 128	54–8–11 129	56–34–12 130	50–30–14 131	53–32–10 132
	b_4	15 30–12 133	17–32–14 134	19–34–10 135	20–8–9 136	18–7–13 137	16–6–11 138	16–6–13 139	18–7–9 140	20–8–11 141	19–34–12 142	15–30–14 143	17–32–10 144
	b_5	70 30 14 145	66–32–10 146	9–8–67 147	68–8–11 148	14–32–71 149	12–30–69 150	70–30–14	66–32–10	9–8–67	68–8–11	12–30–69	14–32–71
	b_6	12 30–14 151	14–32–10 152	10–34–12 153	9–8–11 154	13–7–9 155	13–6–11 156	13–6–11	13–7–9	9–8–11	10–34–12	12–30–14	14–32–10
B–O–A	g_1	1–42 36 157	1–44–38 158	1–46–40 159	1–47–37 160	1–45–41 161	1–43–39 162	1–43–38 163	1–45–40 164	1–47–36 165	1–46–39 166	1–42–41 167	1–44–37 168
	g_2	2–51–7 169	3–54–8 170	4–48–6 171	23–49–31 172	79–55–35 173	78–52–33 174	78–55–35 175	79–49–31 176	23–52–33 177	4–51–7 178	2–54–8 179	3–48–6 180
	g_3	2–42 36 181	3–44–38 182	4–46–40 183	23–47–37 184	79–45–41 185	78–43–39 186	78–43–38 187	79–45–40 188	23–47–36 189	4–46–39 190	2–42–41 191	3–44–37 192
	g_4	24–15–5 193	26–17–5 194	28–19–5 195	25–20–5 196	29–18–5 197	27–16–5 198	26–16–5 199	28–18–5 200	24–20–5 201	27–19–5 202	29–15–5 203	25–17–5 204
A–O'	D'_1	30–21 205	32 21 206	34–21 207	8–22 208	7–22 209	6–22 210	6–22	7–22	8–22	34–21	30–21	32–21

		E	C_3^1	C_3^2	S_6^1	S_6^2	i	C_2^1	C_2^2	C_2^3	σd_1	σd_2	σd_3
A-O'	D_2'	5-21 211	5-21	5-21	5-22 212	5-22	5-22	5-22	5-22	5-22	5-21	5-21	5-21
O-A-O'	b_1'	15-5-21 213	17-5-21 214	19-5-21 215	20-5-22 216	18-5-22 217	16-5-22 218	16-5-22	18-5-22	20-5-22	19-5-21	15-5-21	17-5-21
	b_2'	10-30-21 219	10-32-21 220	12-30-21 221	11-8-22 222	9-7-22 223	13-6-22 224	11-6-22 225	13-7-22 226	9-8-22 227	10-34-21 228	12-30-21 229	14-32-21 230
	b_3'	15-30-21 231	17-32-21 232	19-30-21 233	20-8-22 234	8-7-22 235	16-6-22 236	16-6-22	18-7-22	20-8-22	19-34-21	15-30-21	17-32-21
	b_4'	70-30-21 237	66-32-21 238	9-8-77 239	68-8-22 240	14-32-76 241	12-30-74 242	14-30-74 243	10-32-76 244	67-8-22 245	11-8-77 246	69-30-21 247	71-32-21 248
O'-A-O'*	p_1	22-5-21 249	22-5-21 250	22-5-21 251	22-5-21 252	22-5-21 253	22-5-21 254	22-5-21	22-5-21	22-5-21	22-5-21	22-5-21	22-5-21
	p_2	22-5-21 255	22-5-21 256	22-5-21 257	22-5-21 258	22-5-21 259	22-5-21 260	22-5-21	22-5-21	22-5-21	22-5-21	22-5-21	22-5-21
	p_3	22-8-77 261	22-6-75 262	22-7-72 263	21-32-76 264	21-30-74 265	21-34-73 266	21-32-76	21-34-73	21-30-74	22-6-75	22-7-72	22-8-77
	p_4	22-8-77 267	22-6-75 268	22-7-72 269	21-32-76 270	21-30-74 271	21-34-73 272	21-32-76 273	21-34-73 274	21-30-74 275	22 6 75 276	22-7-72 277	22-8-77 278

* pour les angles plats voir page .

oordonnées internes de symétrie pour l'étude de la structure

yrochlore $A_2B_2O_7$.

mode A_{1g}

(d_1) $s_1 = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6$

(d_2) $s_2 = 7 + 8 + 9 + 10 + 11 + 12$

(d_3) $s_3 = 13 + 14 + 15 + 16 + 17 + 18 + 19 + 20 + 21 + 22 + 23 + 24$

(a_1) $s_4 = 25 + 26 + 27 + 28 + 29 + 30$

(a_2) $s_5 = 31 + 32 + 33 + 34 + 35 + 36$

(a_3) $s_6 = 37 + 38 + 39 + 40 + 41 + 42 + 43 + 44 + 45 + 46 + 47 + 48$

(a_4) $s_7 = 49 + 50 + 51 + 52 + 53 + 54 + 55 + 56 + 57 + 58 + 59 + 60$

(a_5) $s_8 = 61 + 62 + 63 + 64 + 65 + 66$

(a_6) $s_9 = 67 + 68 + 69 + 70 + 71 + 72$

(h_1) $s_{10} = 73 + 74 + 75 + 76 + 77 + 78$

(h_2) $s_{11} = 79 + 80 + 81 + 82 + 83 + 84$

(D_1) $s_{12} = 85 + 86 + 87 + 88 + 89 + 90$

(D_2) $s_{13} = 91 + 92 + 93 + 94 + 95 + 96$

(D_3) $s_{14} = 97 + 98 + 99 + 100 + 101 + 102 + 103 + 104 + 105 + 106 + 107 + 108$

(b_1) $s_{15} = 109 + 110 + 111 + 112 + 113 + 114$

(b_2) $s_{16} = 115 + 116 + 117 + 118 + 119 + 120$

(b_3) $s_{17} = 121 + 122 + 123 + 124 + 125 + 126 + 127 + 128 + 129 + 130 + 131 + 132.$

(b_4) $s_{18} = 133 + 134 + 135 + 136 + 137 + 138 + 139 + 140 + 141 + 142 + 143 + 144$

(b_5) $s_{19} = 145 + 146 + 147 + 148 + 149 + 150$

(b_6) $s_{20} = 151 + 152 + 153 + 154 + 155 + 156$

(g_1) $s_{21} = 157 + 158 + 159 + 160 + 161 + 162 + 163 + 164 + 165 + 166 + 167 + 168$

(g_2) $s_{22} = 169 + 170 + 171 + 172 + 173 + 174 + 175 + 176 + 177 + 178 + 179 + 180$

(g_3) $s_{23} = 181 + 182 + 183 + 184 + 185 + 186 + 187 + 188 + 189 + 190 + 191 + 192$

(g_4) $s_{24} = 193 + 194 + 195 + 196 + 197 + 198 + 199 + 200 + 201 + 202 + 203 + 204$

(D'_1) $s_{25} = 205 + 206 + 207 + 208 + 209 + 210$

(D'_2) $s_{26} = 211 + 212$

(b'_1) $s_{27} = 213 + 214 + 215 + 216 + 217 + 218$

(b'_2) $s_{28} = 219 + 220 + 221 + 222 + 223 + 224 + 225 + 226 + 227 + 228 + 229 + 230$

(b'_3) $s_{29} = 231 + 232 + 233 + 234 + 235 + 236$

(b'_4) $s_{30} = 237 + 238 + 239 + 240 + 241 + 242 + 243 + 244 + 245 + 246 + 247 + 248$

(p_1) $s_{31} = 249 + 250 + 251 + 252 + 253 + 254$

(p_2) $s_{32} = 255 + 256 + 257 + 258 + 259 + 260$

(p_3) $s_{33} = 261 + 262 + 263 + 264 + 265 + 266$

(p_4) $s_{34} = 267 + 268 + 269 + 270 + 271 + 272 + 273 + 274 + 275 + 276 + 277 + 278$

mode A_{2g}

(d_3) $s_{35} = 13 + 14 + 15 + 16 + 17 + 18 - 19 - 20 - 21 - 22 - 23 - 24$

(a_3) $s_{36} = 37 + 38 + 39 + 40 + 41 + 42 - 43 - 44 - 45 - 46 - 47 - 48$

(a_4) $s_{37} = 49 + 50 + 51 + 52 + 53 + 54 - 55 - 56 - 57 - 58 - 59 - 60$

(D_3) $s_{38} = 97 + 98 + 99 + 100 + 101 + 102 - 103 - 104 - 105 - 106 - 107 - 108$

(b_3) $s_{39} = 121 + 122 + 123 + 124 + 125 + 126 - 127 - 128 - 129 - 130 - 131 - 132$

(b_4) $s_{40} = 133 + 134 + 135 + 136 + 137 + 138 - 139 - 140 - 141 - 142 - 143 - 144$

(g_1) $s_{41} = 157 + 158 + 159 + 160 + 161 + 162 - 163 - 164 - 165 - 166 - 167 - 168$

(g_2) $s_{42} = 169 + 170 + 171 + 172 + 173 + 174 - 175 - 176 - 177 - 178 - 179 - 180$

(g_3) $s_{43} = 181 + 182 + 183 + 184 + 185 + 186 - 187 - 188 - 189 - 190 - 191 - 192$

(g_4) $s_{44} = 193 + 194 + 195 + 196 + 197 + 198 - 199 - 200 - 201 - 202 - 203 - 204$

(b'_2) $s_{45} = 219 + 220 + 221 + 222 + 223 + 224 - 225 - 226 - 227 - 228 - 229 - 230$

(b'_4) $s_{46} = 237 + 238 + 239 + 240 + 241 + 242 - 243 - 244 - 245 - 246 - 247 - 248$

(p_4) $s_{47} = 267 + 268 + 269 + 270 + 271 + 272 - 273 - 274 - 275 - 276 - 277 - 278$

mode E_g

(d_1) $s_{48} = 2 - 3 - 4 + 5$

$s_{49} = 2(1) - 2 - 3 - 4 - 5 + 2(6)$

(d_2) $s_{50} = 8 - 9 - 10 + 11$

$s_{51} = 2(7) - 8 - 9 - 10 - 11 + 2(12)$

(d_3) $s_{52} = 2(13) - 14 - 15 - 16 - 17 + 2(18) - 2(19) + 20 + 21 + 22 - 2(23) + 24$

$s_{53} = 14 - 15 - 16 + 17 - 20 + 21 + 22 - 24$

$s_{54} = 14 - 15 - 16 + 17 + 20 - 21 - 22 + 24$

$s_{55} = 2(13) - 14 - 15 - 16 - 17 + 2(18) + 2(19) - 20 - 21 - 22 + 2(23) - 24$

(a_1) $s_{56} = 25 - 26 - 29 + 30$

$s_{57} = 25 + 26 - 2(27) - 2(28) + 29 + 30$

(a_2) $s_{58} = 31 - 33 - 34 + 36$

$s_{59} = 31 - 2(32) + 33 + 34 - 2(35) + 36$

$$
(a_3)\begin{cases}
s_{60} = 2(37) - 38 - 39 - 40 - 41 + 2(42) - 2(43) + 44 + 45 + 46 - 2(47) + 48 \\
s_{61} = 38 - 39 - 40 + 41 - 44 + 45 + 46 - 48 \\
s_{62} = 38 - 39 - 40 + 41 + 44 - 45 - 46 + 48 \\
s_{63} = 2(37) - 38 - 39 - 40 - 41 + 2(42) + 2(43) - 44 - 45 - 46 + 2(47) - 48
\end{cases}
$$

$$
(a_4)\begin{cases}
s_{64} = 2(49) - 50 - 51 - 52 - 53 + 2(54) - 2(55) + 56 + 57 + 58 - 2(59) + 60 \\
s_{65} = 50 - 51 - 52 - 53 - 56 + 57 + 58 - 60 \\
s_{66} = 50 - 51 - 52 + 53 + 56 - 57 - 58 + 60 \\
s_{67} = 2(49) - 50 - 51 - 52 - 53 + 2(54) + 2(55) - 56 - 57 - 58 + 2(59) - 60
\end{cases}
$$

$$
(a_5)\begin{cases}
s_{68} = 62 - 63 - 64 + 65 \\
s_{69} = 2(61) - 62 - 63 - 64 - 65 + 2(66)
\end{cases}
$$

$$
(a_6)\begin{cases}
s_{70} = 68 - 69 - 70 + 71 \\
s_{71} = 2(67) - 68 - 69 - 70 - 71 + 2(72)
\end{cases}
$$

$$
(h_1)\begin{cases}
s_{72} = 74 - 75 - 76 + 77 \\
s_{73} = 2(73) - 74 - 75 - 76 - 77 + 2(78)
\end{cases}
$$

$$
(h_2)\begin{cases}
s_{74} = 79 - 81 - 82 + 84 \\
s_{75} = 79 - 2(80) + 81 + 82 - 2(83) + 84
\end{cases}
$$

$$
(D_1)\begin{cases}
s_{76} = 86 - 87 - 88 + 89 \\
s_{77} = 2(85) - 86 - 87 - 88 - 89 + 2(90)
\end{cases}
$$

$$
(D_2)\begin{cases}
s_{78} = 92 - 93 - 94 + 95 \\
s_{79} = 2(91) - 92 - 93 - 94 - 95 + 2(96)
\end{cases}
$$

$$
(D_3)\begin{cases}
s_{80} = 2(97) - 98 - 99 - 100 - 101 + 2(102) - 2(103) + 104 + 105 + 106 - 2(107) + 108 \\
s_{81} = 98 - 99 - 100 + 101 - 104 + 105 + 106 - 108 \\
s_{82} = 98 - 99 - 100 + 101 + 104 - 105 - 106 + 108 \\
s_{83} = 2(97) - 98 - 99 - 100 - 101 + 2(102) + 2(103) - 104 - 105 - 106 + 2(107) - 108
\end{cases}
$$

$$
(b_1)\begin{cases}
s_{84} = 109 - 110 - 113 + 114 \\
s_{85} = 109 - 110 - 2(111) - 2(112) + 113 + 114
\end{cases}
$$

$$
(b_2)\begin{cases}
s_{86} = 115 - 117 - 118 + 120 \\
s_{87} = 115 - 2(116) + 117 + 118 - 2(119) + 120
\end{cases}
$$

$$
(b_3)\begin{cases}
s_{88} = 2(121) - 122 - 123 - 124 - 125 + 2(126) - 2(127) + 128 + 129 + 130 - 2(131) + 132 \\
s_{89} = 122 - 123 - 124 + 125 - 128 + 129 + 130 - 132 \\
s_{90} = 122 - 123 - 124 + 125 + 128 - 129 - 130 + 132 \\
s_{91} = 2(121) - 122 - 123 - 124 - 125 + 2(126) + 2(127) - 128 - 129 - 130 + 2(131) - 132
\end{cases}
$$

$$
(b_4)\begin{cases}
s_{92} = 2(133) - 134 - 135 - 136 - 137 + 2(138) - 2(139) + 140 + 141 + 142 - 2(143) + 144 \\
s_{93} = 134 - 135 - 136 + 137 - 140 + 141 + 142 - 144 \\
s_{94} = 134 - 135 - 136 + 137 + 140 - 141 - 142 + 144 \\
s_{95} = 2(133) - 134 - 135 - 136 - 137 + 2(138) + 2(139) - 140 - 141 - 142 + 2(143) - 144
\end{cases}
$$

$$
(b_5)\begin{cases}
s_{96} = 146 - 147 - 148 + 149 \\
s_{97} = 2(145) - 146 - 147 - 148 - 149 + 2(150)
\end{cases}
$$

$$
(b_6)\begin{cases}
s_{98} = 152 - 153 - 154 + 155 \\
s_{99} = 2(151) - 152 - 153 - 154 - 155 + 2(156)
\end{cases}
$$

$$
(g_1)\begin{cases}
s_{100} = 2(157) - 158 - 159 - 160 - 161 + 2(162) - 2(163) + 164 + 165 + 166 - 2(167) + 168 \\
s_{101} = 158 - 159 - 160 + 161 - 164 + 165 + 166 - 168 \\
s_{102} = 158 - 159 - 160 + 161 + 164 - 165 - 166 + 168 \\
s_{103} = 2(157) - 158 - 159 - 160 - 161 + 2(162) + 2(163) - 164 - 165 - 166 + 2(167) - 168
\end{cases}
$$

$$
(g_2)\begin{cases}
s_{104} = 2(169) - 170 - 171 - 172 - 173 + 2(174) - 2(175) + 176 + 177 + 178 - 2(179) + 180 \\
s_{105} = 170 - 171 - 172 + 173 - 176 + 177 + 178 - 180 \\
s_{106} = 170 - 171 - 172 + 173 + 176 - 177 - 178 + 180 \\
s_{107} = 2(169) - 170 - 171 - 172 - 173 + 2(174) + 2(175) - 176 - 177 - 178 + 2(179) - 180
\end{cases}
$$

$$
(g_3)\begin{cases}
s_{108} = 2(181) - 182 - 183 - 184 - 185 + 2(186) - 2(187) + 188 + 189 + 190 - 2(191) + 192 \\
s_{109} = 182 - 183 - 184 + 185 - 188 + 189 + 190 - 192 \\
s_{110} = 182 - 183 - 184 + 185 + 188 - 189 - 190 + 192 \\
s_{111} = 2(181) - 182 - 183 - 184 - 185 + 2(186) + 2(187) - 188 - 189 - 190 + 2(191) - 192
\end{cases}
$$

$s_{112} = 2(193) - 194 - 195 - 196 - 197 + 2(198) - 2(199) + 200 + 201 - 202$
$- 2(203) + 204$

$s_{113} = 194 - 195 - 196 + 197 - 200 + 201 + 202 - 204$

$s_{114} = 194 - 195 - 196 + 197 + 200 - 201 - 202 - 204$

$s_{115} = 2(193) - 194 - 195 - 196 - 197 + 2(198) + 2(199) - 200 - 201 - 202$
$+ 2(203) - 204$

$s_{116} = 206 - 207 - 208 + 209$

$s_{117} = 2(205) - 206 - 207 - 208 - 209 + 2(210)$

$s_{118} = 214 - 215 - 216 + 217$

$s_{119} = 2(213) - 214 - 215 - 216 - 217 + 2(218)$

$s_{120} = 2(219) - 220 - 221 - 222 - 223 + 2(224) - 2(225) + 226 + 227 + 228 - 2(229) + 230$

$s_{121} = 220 - 221 - 222 + 223 - 226 + 227 + 228 - 230$

$s_{122} = 220 - 221 - 222 + 223 + 226 - 227 - 228 + 230$

$s_{123} = 2(219) - 220 - 221 - 222 - 223 + 2(224) + 2(225) - 226 - 227 - 228 + 2(229) - 230$

$s_{124} = 232 - 233 - 234 + 235$

$s_{125} = 2(231) - 232 - 233 - 234 - 235 + 2(236)$

$s_{126} = 2(237) - 238 - 239 - 240 - 241 + 2(242) - 2(243) + 244 + 245 + 246 - 2(247) + 248$

$s_{127} = 238 - 239 - 240 + 241 - 244 + 245 + 246 - 248$

$s_{128} = 238 - 239 - 240 + 241 + 244 - 245 - 246 + 248$

$s_{129} = 2(237) - 238 - 239 - 240 - 241 + 2(242) + 2(243) - 244 - 245 - 246 + 2(247) - 248$

$s_{130} = 250 - 251 - 252 + 253$

$s_{131} = 2(249) - 250 - 251 - 252 - 253 + 2(254)$

$s_{132} = 256 - 257 - 258 + 259$

$s_{133} = 2(255) - 256 - 257 - 258 - 259 + 2(260)$

$s_{134} = 261 - 263 - 264 + 266$

$s_{135} = 261 - 2(262) + 263 + 264 - 2(265) + 266$

$s_{136} = 2(267) - 268 - 269 - 270 - 271 + 2(272) - 2(273) + 274 + 275 + 276 - 2(277) + 278$

$s_{137} = 268 - 269 - 270 + 271 - 274 + 275 + 276 - 278$

$s_{138} = 268 - 269 - 270 + 271 + 274 - 275 - 276 + 278$

$s_{139} = 2(267) - 268 - 269 - 270 - 271 + 2(272) + 2(273) - 274 - 275 - 276 + 2(277) - 278$

mode A_{1u}

(d_3) $s_{140} = 13 + 14 + 15 - 16 - 17 - 18 + 19 + 20 + 21 - 22 - 23 - 24$

(a_1) $s_{141} = 25 + 26 + 27 - 28 - 29 - 30$

(a_3) $s_{142} = 37 + 38 + 39 - 40 - 41 - 42 + 43 + 44 + 45 - 46 - 47 - 48$

(a_4) $s_{143} = 49 + 50 + 51 - 52 - 53 - 54 + 55 + 56 + 57 - 58 - 59 - 60$

(a_5) $s_{144} = 61 + 62 + 63 - 64 - 65 - 66$

(D_3) $s_{145} = 97 + 98 + 99 - 100 - 101 - 102 + 103 + 104 + 105 - 106 - 107 - 108$

(b_1) $s_{146} = 109 + 110 + 111 - 112 - 113 - 114$

(b_3) $s_{147} = 121 + 122 + 123 - 124 - 125 - 126 + 127 + 128 + 129 - 130 - 131 - 132$

(b_4) $s_{148} = 133 + 134 + 135 - 136 - 137 - 138 + 139 + 140 + 141 - 142 - 143 - 144$

(b_5) $s_{149} = 145 + 146 + 147 - 148 - 149 - 150$

(g_1) $s_{150} = 157 + 158 + 159 - 160 - 161 - 162 + 163 + 164 + 165 - 166 - 167 - 168$

(g_2) $s_{151} = 169 + 170 + 171 - 172 - 173 - 174 + 175 + 176 + 177 - 178 - 179 - 180$

(g_3) $s_{152} = 181 + 182 + 183 - 184 - 185 - 186 + 187 + 188 + 189 - 190 - 191 - 192$

(g_4) $s_{153} = 193 + 194 + 195 - 196 - 197 - 198 + 199 + 200 + 201 - 202 - 203 - 204$

(b'_2) $s_{154} = 219 + 220 + 221 - 222 - 223 - 224 + 225 + 226 + 227 - 228 - 229 - 230$

(b'_4) $s_{155} = 237 + 238 + 239 - 240 - 241 - 242 + 243 + 244 + 245 - 246 - 247 - 248$

(p_1) $s_{156} = 249 + 250 + 251 - 252 - 253 - 254$

(p_4) $s_{157} = 267 + 268 + 269 - 270 - 271 - 272 + 273 + 274 + 275 - 276 - 277 - 278$

mode A_{2u}

(d_1) $s_{158} = 1 + 2 + 3 - 4 - 5 - 6$

(d_2) $s_{159} = 7 + 8 + 9 - 10 - 11 - 12$

(d_3) $s_{160} = 13 + 14 + 15 - 16 - 17 - 18 - 19 - 20 - 21 + 22 + 23 + 24$

(a_2) $s_{161} = 31 + 32 + 33 - 34 - 35 - 36$

(a_3) $s_{162} = 37 + 38 + 39 - 40 - 41 - 42 - 43 - 44 - 45 + 46 + 47 + 48$

(a_4) $s_{163} = 49 + 50 + 51 - 52 - 53 - 54 - 55 - 56 - 57 + 58 + 59 + 60$

(a_6) $s_{164} = 67 + 68 + 69 - 70 - 71 - 72$

(h_1) $s_{165} = 73 + 74 + 75 - 76 - 77 - 78$

(h_2) $s_{166} = 79 + 80 + 81 - 82 - 83 - 84$

(D_1) $s_{167} = 85 + 86 + 87 - 88 - 89 - 90$

(D_2) $s_{168} = 91 + 92 + 93 - 94 - 95 - 96$

(D_3) $s_{169} = 97 + 98 + 99 - 100 - 101 - 102 - 103 - 104 - 105 + 106 + 107 + 108$

(b_2) $s_{170} = 115 + 116 + 117 - 118 - 119 - 120$

(b_3) $s_{171} = 121 + 122 + 123 - 124 - 125 - 126 - 127 - 128 - 129 + 130 + 131 + 132$

(b_4) $s_{172} = 133 + 134 + 135 - 136 - 137 - 138 - 139 - 140 - 141 + 142 + 143 + 144$

(b_6) $s_{173} = 151 + 152 + 153 - 154 - 155 - 156$

(g_1) $s_{174} = 157 + 158 + 159 - 160 - 161 - 162 - 163 - 164 - 165 + 166 + 167 + 168$

(g_2) $s_{175} = 169 + 170 + 171 - 172 - 173 - 174 - 175 - 176 - 177 + 178 + 179 + 180$

(g_3) $s_{176} = 181 + 182 + 183 - 184 - 185 - 186 - 187 - 188 - 189 + 190 + 191 + 192$

(g_4) $s_{177} = 193 + 194 + 195 - 196 - 197 - 198 - 199 - 200 - 201 + 202 + 203 + 204$

(D'_1) $s_{178} = 205 + 206 + 207 - 208 - 209 - 210$

(D'_2) $s_{179} = 211 - 212$

(b'_1) $s_{180} = 213 + 214 + 215 - 216 - 217 - 218$

(b'_2) $s_{181} = 219 + 220 + 221 - 222 - 223 - 224 - 225 - 226 - 227 + 228 + 229 + 230$

(b'_3) $s_{182} = 231 + 232 + 233 - 234 - 235 - 236$

(b'_4) $s_{183} = 237 + 238 + 239 - 240 - 241 - 242 - 243 - 244 - 245 + 246 + 247 + 248$

(p_2) $s_{184} = 255 + 256 + 257 - 258 - 259 - 260$

(p_3) $s_{185} = 261 + 262 + 263 - 264 - 265 - 266$

(p_4) $s_{186} = 267 + 268 + 269 - 270 - 271 - 272 - 273 - 274 - 275 + 276 + 277 + 278$

mode Eu

(d_1) $\begin{cases} s_{187} = 2(1) - 2 - 3 + 4 + 5 - 2(6) \\ s_{188} = 2 - 3 + 4 - 5 \end{cases}$

(d_2) $\begin{cases} s_{189} = 2(7) - 8 - 9 + 10 + 11 - 2(12) \\ s_{190} = 8 - 9 + 10 - 11 \end{cases}$

(d_3) $\begin{cases} s_{191} = 2(13) - 14 - 15 + 16 + 17 - 2(18) - 2(19) + 20 + 21 - 22 + 2(23) - 24 \\ s_{192} = 14 - 15 + 16 - 17 - 20 + 21 - 22 + 24 \\ s_{193} = 14 - 15 + 16 - 17 + 20 - 21 + 22 - 24 \\ s_{194} = 2(13) - 14 - 15 + 16 + 17 - 2(18) + 2(19) - 20 - 21 + 22 - 2(23) + 24 \end{cases}$

(a_1) $\begin{cases} s_{195} = 25 - 26 + 29 - 30 \\ s_{196} = 25 + 26 - 2(27) + 2(28) - 29 - 30 \end{cases}$

(a_2) $\begin{cases} s_{197} = 31 - 2(32) + 33 - 34 + 2(35) - 36 \\ s_{198} = 31 - 33 + 34 - 36 \end{cases}$

(a_3) $\begin{cases} s_{199} = 2(37) - 38 - 39 + 40 + 41 - 2(42) - 2(43) + 44 + 45 - 46 + 2(47) - 48 \\ s_{200} = 38 - 39 + 40 - 41 - 44 + 45 - 46 + 48 \\ s_{201} = 38 - 39 + 40 - 41 + 44 - 45 + 46 - 48 \\ s_{202} = 2(37) - 38 - 39 + 40 + 41 - 2(42) + 2(43) - 44 - 45 + 46 - 2(47) + 48 \end{cases}$

(a_4) $\begin{cases} s_{203} = 2(49) - 50 - 51 + 52 + 53 - 2(54) - 2(55) + 56 + 57 - 58 + 2(59) - 60 \\ s_{204} = 50 - 51 + 52 - 53 - 56 + 57 - 58 + 60 \\ s_{205} = 50 - 51 + 52 - 53 + 56 - 57 + 58 - 60 \\ s_{206} = 2(49) - 50 - 51 + 52 + 53 - 2(54) + 2(55) - 56 - 57 + 58 - 2(59) + 60 \end{cases}$

(a_5) $\begin{cases} s_{207} = 62 - 63 + 64 - 65 \\ s_{208} = 2(61) - 62 - 63 + 64 + 65 - 2(66) \end{cases}$

(a_6) $\begin{cases} s_{209} = 2(67) - 68 - 69 + 70 + 71 - 2(72) \\ s_{210} = 68 - 69 + 70 - 71 \end{cases}$

(h_1) $\begin{cases} s_{211} = 2(73) - 74 - 75 + 76 + 77 - 2(78) \\ s_{212} = 74 - 75 + 76 - 77 \end{cases}$

(h_2) $\begin{cases} s_{213} = 79 - 2(80) + 81 - 82 + 2(83) - 84 \\ s_{214} = 79 - 81 + 82 - 84 \end{cases}$

(D_1) $\begin{cases} s_{215} = 2(85) - 86 - 87 + 88 + 89 - 2(90) \\ s_{216} = 86 - 87 + 88 - 89 \end{cases}$

(D_2) $\begin{cases} s_{217} = 2(91) - 92 - 93 + 94 + 95 - 2(96) \\ s_{218} = 92 - 93 + 94 - 95 \end{cases}$

s_{220} = 2(97) - 98 - 99 + 100 + 101 - 2(102) - 2(103) + 104 + 105 - 106 + 2(107) - 108

s_{221} = 98 - 99 + 100 - 101 - 104 + 105 - 106 + 108

s_{222} = 98 - 99 + 100 - 101 + 104 - 105 + 106 - 108

s_{222} = 2(97) - 98 - 99 + 100 + 101 - 2(102) + 2(103) - 104 - 105 + 106 - 2(107) + 108

(b_1)
s_{223} = 109 - 110 + 113 - 114
s_{224} = 109 + 110 - 2(111) + 2(112) - 113 - 114

(b_2)
s_{225} = 115 - 2(116) + 117 - 118 + 2(119) - 120
s_{226} = 115 - 117 + 118 - 120

(b_3)
s_{227} = 2(121) - 122 - 123 + 124 + 125 - 2(126) - 2(127) + 128 + 129 - 130 + 2(131) - 132
s_{228} = 122 - 123 + 124 - 125 - 128 + 129 - 130 + 132
s_{229} = 122 - 123 + 124 - 125 + 128 - 129 + 130 - 132
s_{230} = 2(121) - 122 - 123 + 124 + 125 - 2(126) + 2(127) - 128 - 129 + 130 - 2(131) + 132

(b_4)
s_{231} = 2(133) - 134 - 135 + 136 + 137 - 2(138) - 2(139) + 140 + 141 - 142 + 2(143) - 144
s_{232} = 134 - 135 + 136 - 137 - 140 + 141 - 142 + 144
s_{233} = 134 - 135 + 136 - 137 + 140 - 141 + 142 - 144
s_{234} = 2(133) - 134 - 135 + 136 + 137 - 2(138) + 2(139) - 140 - 141 + 142 - 2(143) + 144

(b_5)
s_{235} = 146 - 147 - + 148 - 149
s_{236} = 2(145) - 146 - 147 + 148 + 149 - 2(150)

(b_6)
s_{237} = 2(151) - 152 - 153 + 154 + 155 - 2(156)
s_{238} = 152 - 153 + 154 - 155

(g_1)
s_{239} = 2(157 - 158 - 159 + 160 + 161 - 2(162) - 2(163) + 164 + 165 -166 + 2(167) - 168
s_{240} = 158 - 159 - 160 - 161 - 164 + 165 - 166 + 168
s_{241} = 158 - 159 + 160 - 161 + 164 - 165 + 166 - 168
s_{242} = 2(157) - 158 - 159 + 160 + 161 - 2(162) + 2(163) - 164 - 165 + 166 -2(167) + 168

(g_2)
s_{243} = 2(169) - 170 - 171 + 172 + 173 - 2(174) - 2(175) + 176 + 177 - 178 + 2(179) - 180
s_{244} = 170 - 171 + 172 - 173 - 176 + 177 - 178 + 180
s_{245} = 170 - 171 + 172 - 173 + 176 - 177 + 178 - 180
s_{246} = 2(169) - 170 - 171 + 172 + 173 - 2(174) + 2(175) - 176 - 177 + 178 -2(179) + 180

(g_3)
s_{247} = 2(181) - 182 - 183 + 184 + 185 - 2(186) - 2(187) + 188 + 189 - 190 + 191 - 192
s_{248} = 182 - 183 + 184 - 185 - 188 + 189 - 190 + 192
s_{249} = 182 - 183 + 184 - 185 + 188 - 189 + 190 - 192
s_{250} = 2(181) - 182 - 183 + 184 + 185 - 2(186) + 2(187) - 188 - 189 + 190 - 2(191) + 192

s_{251} = 2(193) - 194 - 195 + 196 + 197 - 2(198) - 2(199) - 200 + 201 - 202 + 2(203) - 204

(g_4)
s_{252} = 194 - 195 + 196 - 197 - 200 + 201 + 202 + 204
s_{253} = 194 - 195 + 196 - 197 + 200 - 201 + 202 - 204
s_{254} = 2(193) - 194 - 195 + 196 + 197 - 2(198) + 2(199) - 200 - 201 + 202 - 2(203) + 204

(D'_1)
s_{255} = 2(205) - 206 - 207 + 208 + 209 - 2(210)
s_{256} = 206 - 207 + 208 - 209

(b'_1)
s_{257} = 2(213) - 214 - 215 + 216 + 217 - 2(218)
s_{258} = 214 - 215 + 216 - 217

(b'_2)
s_{259} = 2(219) - 220 - 221 + 222 + 223 - 2(224) - 2(225) + 226 + 227 - 228 + 2(229) -230
s_{260} = 220 - 221 + 222 - 223 - 226 + 227 - 228 + 230
s_{261} = 220 - 221 + 222 - 223 + 226 - 227 + 228 - 230
s_{262} = 2(219) - 220 - 221 + 222 + 223 - 2(224) + 2(225) - 226 - 227 + 228 - 2(229) + 230

(b'_3)
s_{263} = 2(231) - 232 - 233 + 234 + 235 - 2(236)
s_{264} = 232 - 233 + 234 - 235

(b'_4)
s_{265} = 2(237) - 238 - 239 + 240 + 241 - 2(242) - 2(243) + 244 + 245 - 246 + 2(247) - 248
s_{266} = 238 - 239 + 240 - 241 - 244 + 245 - 246 + 248
s_{267} = 238 - 239 + 240 - 241 + 244 - 245 + 246 - 248
s_{268} = 2(237) - 238 - 239 + 240 + 241 - 2(242) + 2(243) - 244 - 245 + 246 - 2(247) + 248

(p_1)
s_{269} = 250 - 251 + 252 - 253
s_{270} = 2(249) - 250 - 251 + 252 + 253 - 2(254)

(p_2)
s_{271} = 2(255) - 256 - 257 + 258 + 259 - 2(260)
s_{272} = 256 - 257 + 258 - 259

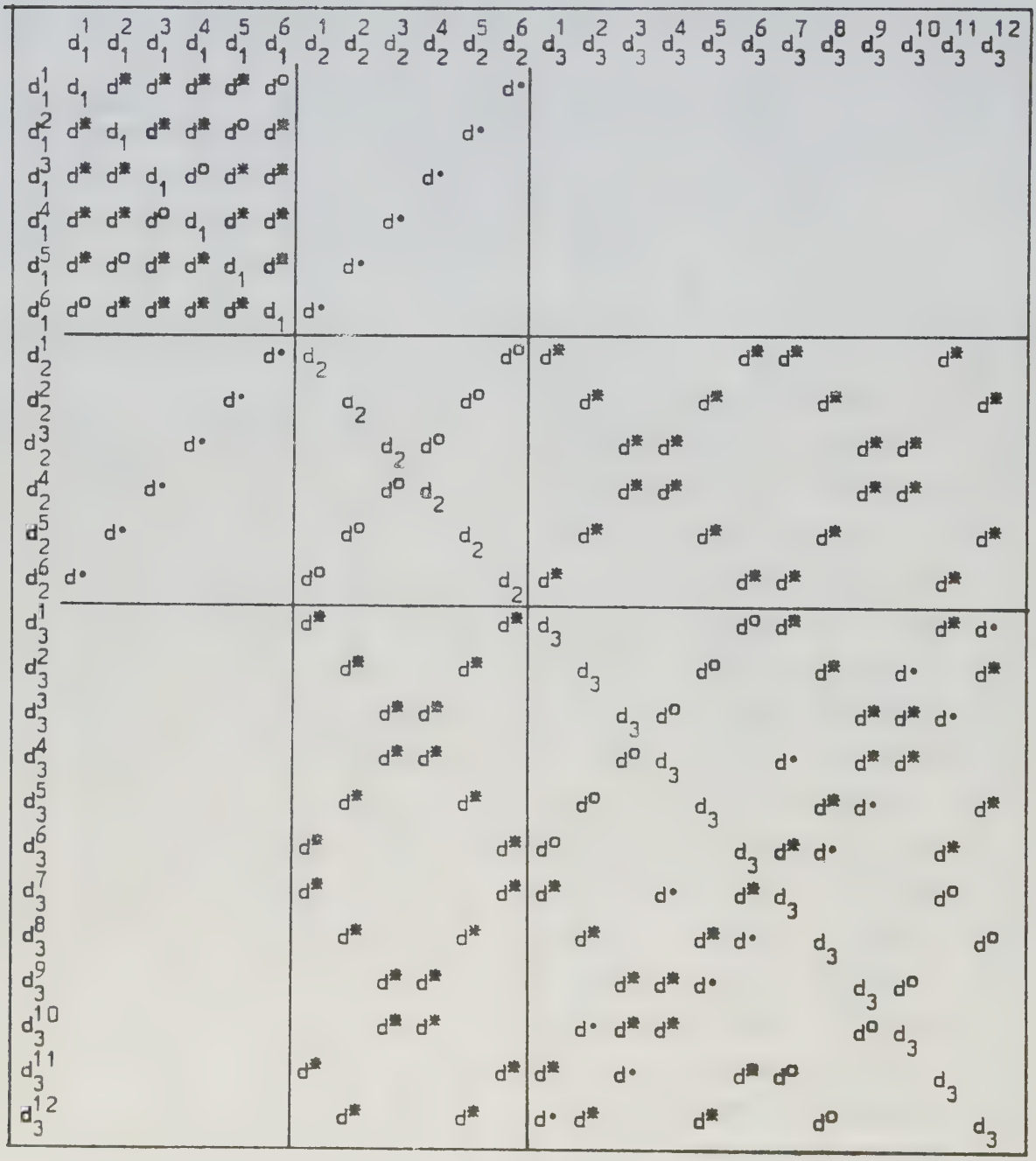
(p_3)
s_{273} = 261 - 2(262) + 263 - 264 + 2(265) - 266
s_{274} = 261 - 263 + 264 - 266

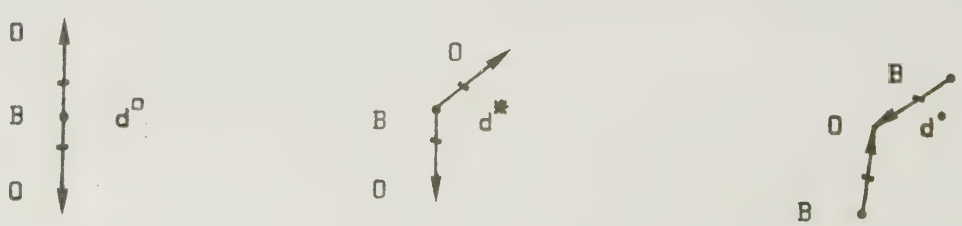
(p_4)
s_{275} = 2(267) - 268 - 269 + 270 + 271 - 2(272) - 2(273) + 274 + 275 - 276 + 2(277) - 278
s_{276} = 268 - 269 + 270 - 271 - 274 + 275 - 276 + 278
s_{277} = 268 - 269 + 270 - 271 + 274 - 275 + 276 - 278
s_{278} = 2(267) - 268 - 269 + 270 + 271 - 2(272) + 2(273) - 274 - 275 + 276 - 2(277) + 278

	C_3^1	C_3^2	S_6^1	S_6^5	i	C_2^1	C_2^2	C_2^3	σ_d^1	σ_d^2	σ_d^3
O' Cd O'	A →	B →	C →	D →	E →	F →	A →	B →	C →	D →	F →	E
21 5 22	G →	H →	I →	J →	K →	L →	L →	K →	J →	I →	G →	H
O' Cd O'	M →	N →	P →	Q →	R →	S →	Q →	S →	R →	N →	P →	M
22 8 77	T →	U →	V →	W →	X →	Y →	Z →	A' →	B' →	C' →	D' →	E'

	X	Y	Z			X	Y	Z
A	0,000000	1,000000	8,989500		T	1,925463	1,334998	5,993000
B	-0,866025	-0,500000	8,989500		U	-2,118873	1,000000	5,993000
C	0,860225	-0,500000	8,989500		V	0,193413	-2,334998	5,993000
D	-0,866025	0,500000	8,989500		W	-0,193413	2,334998	11,986000
E	0,866025	0,500000	8,989500		X	2,118873	-1,000000	11,986000
F	0,000000	-1,000000	8,989500		Y	-1,925463	-1,334998	11,986000
G	1,000000	0,000000	8,989500		Z	-1,925463	1,334998	11,986000
H	-0,500000	0,866025	8,989500		A'	-0,193413	-2,334998	11,986000
I	-0,500000	-0,866025	8,989500		B'	2,118873	1,000000	11,986000
J	0,500000	0,866025	8,989500		C'	-2,118873	-1,000000	5,993000
K	0,500000	-0,866025	8,989500		D'	1,925463	-1,334998	5,993000
L	-1,000000	0,000000	8,989500		E'	0,193413	2,334998	5,993000
M	1,226105	2,123670	6,935809					
N	-2,452209	0,000000	6,935809					
P	1,226105	-2,123670	6,935809					
Q	-1,226308	2,123670	11,043191					
R	2,452616	0,000000	11,043191					
S	-1,226105	-2,123670	11,043191					

Coordonnées héxagonales des atomes fictifs ayant permis de définir les angles plats dans l'analyse en coordonnées normales du composé $Cd_2Ta_2O_7$.





Matrice f des interactions entre deux mouvements d'élongation B–O dans la structure pyrochlore.

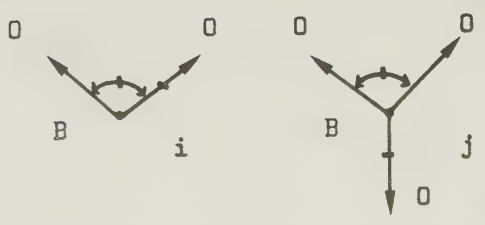
	a_1^1	a_1^2	a_1^3	a_1^4	a_1^5	a_1^6	a_2^1	a_2^2	a_2^3	a_2^4	a_2^5	a_2^6
d_1^1	i	j	j	j	i	j	i	j	i	j	j	j
d_1^2	j	i	j	i	j	j	i	i	j	j	j	j
d_1^3	j	j	i	j	j	i	j	i	i	j	j	j
d_1^4	i	j	j	i	j	j	j	j	j	i	i	j
d_1^5	j	j	i	j	i	j	j	j	j	j	i	i
d_1^6	j	i	j	j	j	i	j	j	j	i	j	i

	a_3^1 a_4^1	a_3^2 a_4^2	a_3^3 a_4^3	a_3^4 a_4^4	a_3^5 a_4^5	a_3^6 a_4^6	a_3^7 a_4^7	a_3^8 a_4^8	a_3^9 a_4^9	a_3^{10} a_4^{10}	a_3^{11} a_4^{11}	a_3^{12} a_4^{12}
d_2^1	j										j	
d_2^2		j										j
d_2^3			j							j		
d_2^4				j					j			
d_2^5					j			j				
d_2^6						j	j					

	a_5^1 a_6^1	a_5^2 a_6^2	a_5^3 a_6^3	a_5^4 a_6^4	a_5^5 a_6^5	a_5^6 a_6^6
d_3^1	i					j
d_3^2		i			j	
d_3^3			i	j		
d_3^4			j	i		
d_3^5		j			i	
d_3^6	j					i
d_3^7	i					j
d_3^8		i			j	
d_3^9			i	j		
d_3^{10}			j	i		
d_3^{11}	j					i
d_3^{12}		j			i	

	a_3^1 a_4^1	a_3^2 a_4^2	a_3^3 a_4^3	a_3^4 a_4^4	a_3^5 a_4^5	a_3^6 a_4^6	a_3^7 a_4^7	a_3^8 a_4^8	a_3^9 a_4^9	a_3^{10} a_4^{10}	a_3^{11} a_4^{11}	a_3^{12} a_4^{12}
d_3^1	i					j	j				j	
d_3^2		i			j			j				j
d_3^3			i	j					j	j		
d_3^4			j	i					j	j		
d_3^5		j			i			j				j
d_3^6	j					i	j				j	
d_3^7	j					j	i				j	
d_3^8		j			j			i				j
d_3^9			j	j					i	j		
d_3^{10}			j	j					j	i		
d_3^{11}	j					j	j				i	
d_3^{12}		j			j			j				i

	a_5^1 a_6^1	a_5^2 a_6^2	a_5^3 a_6^3	a_5^4 a_6^4	a_5^5 a_6^5	a_5^6 a_6^6
d_2^1	j					j
d_2^2		j			j	
d_2^3			j	j		
d_2^4			j	j		
d_2^5		j			j	
d_2^6	j					j



Matrice f, décomposée par blocs, des intéractions entre un mouvement d'élongation B-O et un mouvement de déformation angulaire O-B-O. Les autres blocs de la matrice sont nuls.

	a_1^1	a_1^2	a_1^3	a_1^4	a_1^5	a_1^6	a_2^1	a_2^2	a_2^3	a_2^4	a_2^5	a_2^6
a_1^1	a_1	a^o	a^o	a^*	a^*	a^o	a^*	a^o	a	a^*	a^*	a^o
a_1^2	a^o	a_1	a^o	a^*	a^o	a^*	a^*	a^*	a^o	a^*	a^o	a^*
a_1^3	a^o	a^o	a_1	a^o	a^*	a^*	a^o	a^*	a^*	a^o	a^*	a^*
a_1^4	a^*	a^*	a^o	a_1	a^o	a^o	a^*	a^*	a^o	a^*	a^*	a^o
a_1^5	a^*	a^o	a^*	a^o	a_1	a^o	a^*	a^o	a^*	a^o	a^*	a^*
a_1^6	a^o	a^*	a^*	a^o	a^o	a_1	a^o	a^*	a^*	a^*	a^o	a^*
a_2^1	a^*	a^*	a^o	a^*	a^*	a^o	a_2	a^*	a^*	a^o	a^o	a^o
a_2^2	a^o	a^*	a^*	a^*	a^o	a^*	a^*	a_2	a^*	a^o	a^o	a^o
a_2^3	a^*	a^o	a^*	a^o	a^*	a^*	a^*	a^*	a_2	a^o	a^o	a^o
a_2^4	a^*	a^*	a^o	a^*	a^o	a^*	a^o	a^o	a^o	a_2	a^*	a^*
a_2^5	a^*	a^o	a^*	a^*	a^*	a^o	a^o	a^o	a^o	a^*	a_2	a^*
a_2^6	a^o	a^*	a^*	a^o	a^*	a^*	a^o	a^o	a^o	a^*	a^*	a_2

	a_3^1	a_3^2	a_3^3	a_3^4	a_3^5	a_3^6	a_3^7	a_3^8	a_3^9	a_3^{10}	a_3^{11}	a_3^{12}
	a_4^1	a_4^2	a_4^3	a_4^4	a_4^5	a_4^6	a_4^7	a_4^8	a_4^9	a_4^{10}	a_4^{11}	a_4^{12}
a_3^1 a_4^1	a					a^o	a^o				a^*	
a_3^2 a_4^2		a			a^o			a^o				a^*
a_3^3 a_4^3			a	a^o					a^o	a^*		
a_3^4 a_4^4			a^o	a					a^*	a^o		
a_3^5 a_4^5		a^o			a			a^*				a^o
a_3^6 a_4^6	a^o					a	a^*				a^o	
a_3^7 a_4^7	a^o					a^*	a				a^o	
a_3^8 a_4^8		a^o			a^*			a				a^o
a_3^9 a_4^9			a^o	a^*					a	a^o		
a_3^{10} a_4^{10}			a^*	a^o					a^o	a		
a_3^{11} a_4^{11}	a^*					a^o	a^o				a	
a_3^{12} a_4^{12}		a^*			a^o			a^o				a

	a_4^1	a_4^2	a_4^3	a_4^4	a_4^5	a_4^6	a_4^7	a_4^8	a_4^9	a_4^{10}	a_4^{11}	a_4^{12}
a_3^1	a^*					a^o	a^*				a^o	
a_3^2		a^*			a^o			a^*				a^o
a_3^3			a^*	a^o					a^*	a^o		
a_3^4			a^o	a^*					a^o	a^*		
a_3^5		a^o			a^*			a^o				a^*
a_3^6	a^o					a^*	a^o				a^*	
a_3^7	a^o					a^o	a^*				a^*	
a_3^8		a^o			a^*			a^o				a^*
a_3^9			a^o	a^o					a^*	a^*		
a_3^{10}			a^o	a^o					a^*	a^*		
a_3^{11}	a^o				a^o	a^*					a^*	
a_3^{12}		a^o			a^o			a^*				a^*

	a_5^1	a_5^2	a_5^3	a_5^4	a_5^5	a_5^6	a_6^1	a_6^2	a_6^3	a_6^4	a_6^5	a_6^6
	a_6^1	a_6^2	a_6^3	a_6^4	a_6^5	a_6^6	a_5^1	a_5^2	a_5^3	a_5^4	a_5^5	a_5^6
a_5^1 a_6^1	a					a^o	a^*					a^*
a_5^2 a_6^2		a			a^o			a^*			a^*	
a_5^3 a_6^3			a	a^o					a^*	a^*		
a_5^4 a_6^4			a^o	a					a^*	a^*		
a_5^5 a_6^5		a^o			a			a^*			a^*	
a_5^6 a_6^6	a^o					a	a^*					a^*

Matrice f ,décomposée par blocs, des intéractions entre deux mouvements de déformation angulaire O-B-O. Les autres blocs de la matrice sont nuls.

Mode A2g

$d_3 = d + d^o - 2d^*$

$a_3 = a'$

$a_4 = a$

Mode A1g

$d_1 = d + d^o + 4d^*$

$d_2 = d + d^o$

$d_3 = d + d^o + 2d^*$

$a_1 = a + 3a^o$

$a_2 = a' + 3a^o$

$a_3 = a' + 2a^o$

$a_4 = a + 2a^o$

$a_5 = a + a^o$

$a_6 = a' + a^o$

Mode Eg

$d_1 = d + d^o - 2d^* = d_3^1$

$d_2 = d + d^o$

$d_3^2 = d + d^o + 2d^*$

$a_1 = a_4^1$

$a_2 = a' = a_3^1$

$a_3^2 = a' + 2a^o$

$a_4^2 = a + 2a^o$

$a_5 = a + a^o$

$a_6 = a' + a^o$

Mode A1u

$d_3 = d - d^o$

$a_1 = a + a^o$

$a_3 = a'$

$a_4 = a$

$a_5 = a - a^o$

Mode A2u

$d_1 = d_2 = d_3 = d - d^o$

$a_2 = a' - 3a^o$

$a_3 = a' - 2a^o$

$a_4 = a - 2a^o$

$a_6 = a' - a^o$

Mode Eu

$d_1 = d_2 = d_3^1 = d_3^2 = d - d^o$

$a_1 = a - 2a^o = a_4^1$

$a_2 = a' = a_3^2$

$a_3^1 = a' - 2a^o$

$a_4^2 = a$

$a_5 = a - a^o$

$a_6 = a' - a^o$

Expression littérale des constantes de force diagonales pour les différents modes dans l'analyse des composés pyrochlores .

obser cm^{-1}	mode	calcul cm^{-1}	d1	d2	d3	a1	a2	a3	a4	a5	a6	D	b	D'	b'	d^*	a^o	h
586	A1g	580	.3095	.4512	.0005	.0383	.0539	.0242	.0169	.0018	.0027	.1010	.0000	.0005	.0015	-.0046	.0000	.0000
	F2g	589	.1871	.0014	.6192	.0133	.0200	.0123	.0085	.0210	.0307	.0021	.0891	.0000	.0004	-.0050	-.0002	.0000
531	A1g	528	.0168	.0374	.0164	.0398	.0561	.1398	.0974	.2081	.3048	.0771	.0020	.0001	.0135	.0024	-.0117	.0000
	F2g	522	.0919	.0011	.0000	.2564	.3846	.0891	.0621	.0000	.0000	.0767	.0012	.0002	.0180	.0000	.0186	.0000
527	A1g	503	.0598	.0285	.1235	.0571	.0805	.1654	.1153	.1154	.1690	.0807	.0104	.0000	.0105	-.0058	-.0147	.0000
333	Eg	351	.3171	.0960	.0366	.0731	.1097	.0281	.0196	.0410	.0601	.1637	.0057	.0003	.0339	.0101	.0049	.0000
318	A1g	330	.2228	.0042	.1643	.0778	.1095	.0957	.0667	.0045	.0067	.1816	.0382	.0014	.0361	.0026	-.0121	.0000
	F2g	331	.1060	.1490	.1557	.0322	.0483	.0862	.0601	.0564	.0826	.1860	.0322	.0008	.0396	-.0260	-.0090	.0001
225	A1g	226	.0033	.0007	.0020	.0023	.0032	.0000	.0000	.0005	.0007	.0022	.0004	.6595	.3252	.0001	-.0002	.0000
	F2g	232	.0029	.0023	.0006	.0023	.0035	.0017	.0012	.0005	.0007	.0027	.0002	.6199	.3617	-.0002	.0001	.0000
568	A2u	571	.7023				.1134	.0998	.0257		.0078	.0054	.0440	.0000	.0007		.0009	.0000
	F1u	571	.7059			.0096	.0276	.1255	.0070	.0083	.0793	.0050	.0444	.0000	.0008		-.0175	.0000
462	A2u	462	.2472				.0469	.0699	.2592		.3277	.0499	.0122	.0001	.0064		-.0195	.0000
	F1u	463	.4201			.1754	.0675	.1082	.1606	.0001	.0004	.0492	.0061	.0001	.0102		-.0100	.0000
414	A2u	395	.3166				.0988	.0692	.1048		.2187	.1272	.0109	.0004	.0251		.0283	.0000
	F1u	400	.2720			.0220	.1622	.2557	.0209	.0550	.0097	.1264	.0114	.0003	.0258		.0152	.0000
285	A2u	275	.3167				.3420	.1184	.0475		.0070	.0895	.0419	.0141	.0235		-.0005	.0000
	F1u	277	.3259			.0167	.0223	.2335	.0100	.0219	.2364	.0868	.0442	.0041	.0191		-.0346	.0000
248	A2u	246	.0119				.0120	.0065	.0033		.0037	.0024	.0125	.6685	.2792		.0000	.0000
	F1u	248	.0060			.0011	.0038	.0501	.0017	.0003	.0016	.0131	.0099	.6175	.2936		.0003	.0000
171	A2u	168	.0126				.0207	.0081	.0175		.0001	.5165	.3623	.0440	.0183		-.0001	.0000
	F1u	169	.0130			.0066	.0005	.0207	.0053	.0060	.0078	.5200	.3595	.0455	.0174		-.0040	.0000
105	A2u	89	.0021				.0033	.0071	.0057		.0033	.0890	.1691	.0503	.6701		-.0001	.0000
	F1u	103	.0032			.0001	.0122	.0120	.0554	.0011	.0009	.1049	.1656	.0630	.5821		-.0007	.0000

Sortie du programme VSEC : Distribution d'énergie potentielle pour $Y_2Ti_2O_7$.

VECTEURS PROPRES POUR $Y_2Ti_2O_7$ (sortie du programme VSEC)

mode A1g

580 cm^{-1}	.2092	-.2363	.0082	.0879	-.0879	.0603	-.0603	.0204	-.0204	.0306	-.0130	.0175
	-.0370	.0322	.0091	-.0091	-.1398	.1398	.1818	-.1818	.0003	-.0005	-.0147	.0147
	.0138	-.0138										
528 cm^{-1}	.0443	.0618	-.0424	-.0815	.0815	.1316	-.1316	.1990	-.1990	-.1197	.0675	.1954
	-.0947	-.1262	.0218	-.0218	-.0123	.0123	.0159	-.0159	-.0046	.0080	-.0352	-.0572
	.0834	.0572										
503 cm^{-1}	.0796	.0514	.1106	-.0930	.0930	.1364	-.1364	-.1411	.1411	-.1477	-.1763	-.1549
	-.1080	-.1557	.0286	-.0286	.0401	-.0401	.0406	-.0406	-.0010	.0017	-.0461	-.0663
	-.0630	.0663										
330 cm^{-1}	-.1017	-.0131	.0844	.0718	-.0718	.0687	-.0687	.0185	-.0185	.1295	-.1346	.0004
	-.2010	.1365	.0504	-.0504	.0100	-.0100	-.0625	.0625	.0098	-.0170	-.0812	.0663
	-.0158	-.0663										
226 cm^{-1}	-.0085	-.0037	.0064	.0083	-.0083	-.0003	.0003	-.0041	.0041	.0137	-.0102	-.0052
	-.0100	.0145	.0026	-.0026	.0005	-.0005	-.0047	.0047	-.1439	.2493	-.0041	-.1256
	.1839	.1256										

mode Eg

589 cm^{-1}	.0250	-.0133	.1579	-.2731	-.0192	-.0192	-.0552	.0436	.0552	-.0436	-.0706	.0706
	-.0133	-.0003	.0223	-.0219	.0280	-.0205	-.1654	-.1654	-.1431	-.0023	.1431	.0023
	-.0140	.0140	-.0005	-.0088	-.0014	.0137	.0082	-.0014	-.0137			
522 cm^{-1}	-.0730	-.0106	-.0669	-.0003	-.1418	-.1418	-.1765	-.1039	.1765	.1039	-.0019	.0019
	.0943	.0927	.0035	-.1417	.0025	-.2031	-.0006	-.0006	.0082	-.0209	-.0082	.0209
	-.0038	.0038	-.0118	-.0629	-.0775	.0401	-.0027	-.0775	-.0401			
351 cm^{-1}	-.0791	-.0662	.0959	.0396	-.0493	-.0493	.0652	-.0395	-.0652	.0395	-.0590	.0590
	.1639	-.1640	.1269	.1177	-.1525	-.0814	.0083	.0083	-.0216	-.0134	.0216	.0134
	.0195	-.0195	-.0098	.0448	-.0675	-.0371	.0515	-.0675	.0371			
330 cm^{-1}	-.0407	-.0776	-.0539	-.0769	.0315	.0315	.0401	-.0650	-.0401	.0650	.0651	-.0651
	.1333	.1358	-.1533	-.0491	-.1818	.0336	-.0274	-.0274	-.0348	.0547	.0348	-.0547
	.0229	-.0229	-.0148	-.0294	-.0366	-.0682	-.0651	-.0366	.0682			
232 cm^{-1}	.0077	.0068	.0015	.0035	.0095	.0095	.0017	.0063	-.0017	-.0063	-.0043	.0043
	-.0164	-.0049	.0095	-.0023	.0117	.0142	.0009	.0009	.0030	-.0020	-.0030	.0020
	-.0008	.0008	-.2616	-.1403	-.1633	.0344	-.0427	-.1633	-.0344			

mode A2u

571 cm^{-1}	.2281	.2787	.0354	-.1461	.1332	-.0852	-.0362	.0851	-.0897	.0168	-.0633	.0304
	-.0143	-.1063	.1111	-.1436	-.0008	.0011	-.0231	.0092	.0089	.0140		
462 cm^{-1}	.1343	-.0198	-.1083	-.0760	-.0901	.2189	.1900	-.0114	.0216	-.1049	.1413	-.0201
	.0347	-.0542	.0188	-.0595	.0042	-.0069	.0560	-.0058	-.0448	-.0121		
395 cm^{-1}	.1072	-.0621	-.1132	.0942	.0766	.1166	-.1326	-.1763	.1233	.1677	.0247	-.1718
	.0054	.0325	.0273	-.0585	-.0049	.0111	.0087	-.0736	.0720	-.0681		
275 cm^{-1}	-.0033	.0975	.0641	.1219	-.0697	.0556	-.0165	-.0849	.0797	-.0517	.1222	-.0468
	.0320	-.0475	.0297	-.0748	.0272	-.0431	.0516	-.0030	-.0488	-.0433		
246 cm^{-1}	.0017	.0094	.0179	.0204	.0146	.0131	.0107	-.0147	.0067	-.0068	-.0194	.0006
	-.0163	-.0260	.0295	-.0229	.1645	.2676	-.0263	-.1072	.1816	.1442		
168 cm^{-1}	.0031	.0128	.0052	-.0183	.0112	-.0206	-.0009	.0190	-.0163	-.0101	.1743	-.1100
	.0099	.0959	-.0929	.1163	-.0209	.0508	.0160	-.0028	-.0204	-.0366		
89 cm^{-1}	.0008	.0028	.0009	.0039	-.0055	.0062	.0036	-.0033	.0035	.0380	-.0081	-.0230
	-.0540	-.0030	.0297	.0164	-.0197	.0239	-.0870	.1016	-.0494	-.0114		

mode Eu

671 cm^{-1}	.1639	.1162	-.2433	-.1294	-.0520	-.0665	.1317	.0708	.0164	.0377	.0463	.1156
	-.0883	-.0898	.0391	.0092	-.0240	-.0510	-.0647	-.1072	.0289	-.0396	-.0161	-.1378
	.0715	.0476	-.0009	.0019	.0209	.0004	.0138	.0198	.0051			
563 cm^{-1}	.1359	-.1648	.0024	.0771	-.1806	-.0844	-.0656	.0915	.1592	-.0079	-.0044	.0069
	-.1369	.1067	-.0121	-.0963	-.0234	-.1454	.0366	.0166	-.0256	.0059	.0213	.0330
	.0001	.0152	-.0067	-.0387	.0544	-.0168	-.0039	.0558	.0273			
400 cm^{-1}	.0735	-.0805	.0855	-.0751	-.0551	.1127	.0931	-.1160	.0422	.0259	.0836	.0283
	-.1520	-.1454	.0852	.1222	.1749	-.0815	-.0122	.0420	.0146	-.0056	.0148	.0476
	.0306	-.0067	.0101	.0526	-.0084	-.0794	.0349	-.0065	.0762			
377 cm^{-1}	.0691	-.0221	-.0140	-.0937	.0333	.0289	-.0982	-.0100	-.0120	-.0204	-.0365	-.0966
	.0700	.0886	-.0916	.0046	.0762	.0730	-.0276	-.0482	.0092	-.0232	-.0430	-.0607
	.0351	-.0019	.0277	.0110	-.0465	-.0210	-.0353	-.0419	-.0013			
248 cm^{-1}	-.0108	.0085	.0018	.0045	-.0078	.0107	.0216	.0349	.0086	.0011	.0039	-.0071
	-.0254	.0123	-.0308	-.0302	.0212	-.0084	.0181	.0145	-.0127	.0080	-.0105	.0269
	-.0083	-.0151	.3059	.1189	-.0481	-.1701	.0197	.0171	-.1595			
169 cm^{-1}	.0084	-.0001	-.0057	-.0103	-.0127	-.0027	.0157	.0083	.0063	.0083	.0115	.0106
	-.0191	-.0141	-.1250	-.0351	.0405	.1563	.0575	.0876	-.0234	.0425	.0101	.1141
	-.0594	-.0353	-.0559	.0067	-.0168	-.0144	-.0102	-.0097	-.0344			
103 cm^{-1}	.0026	-.0010	-.0016	-.0031	-.0012	.0080	-.0054	-.0064	-.0091	-.0188	.0030	-.0022
	.0040	.0037	-.0298	.0010	-.0484	-.0083	.0136	.0160	.0209	-.0153	.0349	-.0142
	.0035	.0541	-.0406	.0624	.0730	-.0585	.0636	.0729	-.0487			

obser cm^{-1}	mode	calc cm^{-1}	d1	d2	d3	a1	a2	a3	a4	a5	a6	D	b	D'	b'	d^*	a°	h
575	A1g	574	.3913	.4640	.0004	.0473	.0386	.0131	.0162	.0004	.0003	.0010	.0399	.0000	.0003	.0000	-.0127	.0000
F2g	Eg	573	.2892	.0929	.4720	.0127	.0100	.0202	.0251	.0222	.0177	.0010	.0403	.0000	.0003	.0000	-.0037	.0000
524	A1g	525	.0005	.0001	.0791	.0001	.0000	.0004	.0004	.4788	.3815	.0483	.0009	.0001	.0100	.0000	-.0001	.0000
F2g	Eg	524	.0477	.0058	.0025	.3841	.3015	.0742	.0919	.0001	.0000	.0473	.0003	.0003	.0188	.0000	.0254	.0000
524	A1g	519	.0643	.0390	.0172	.1722	.1407	.2654	.3287	.0028	.0022	.0506	.0019	.0001	.0169	.0000	-.1021	.0000
333	Eg	334	.2189	.0884	.0405	.1678	.1317	.0301	.0373	.0620	.0494	.1240	.0012	.0011	.0360	.0000	.0117	.0000
298	A1g	308	.1794	.0028	.1281	.1594	.1302	.1141	.1413	.0074	.0059	.1363	.0099	.0043	.0417	.0000	-.0607	.0000
F2g	Eg	309	.0645	.1096	.1457	.0546	.0429	.0939	.1163	.1104	.0879	.1366	.0100	.0018	.0437	.0000	-.0178	.0000
245	A1g	247	.0040	.0005	.0025	.0057	.0047	.0001	.0002	.0006	.0005	.0025	.0002	.6895	.2901	.0000	-.0012	.0000
F2g	Eg	253	.0030	.0017	.0008	.0070	.0055	.0009	.0011	.0027	.0021	.0037	.0001	.6485	.3221	.0000	.0006	.0000

580	A2u	580	.9309				.0267	.0154	.0022		.0000	.0001	.0245	.0000	.0000		.0001	.0000
F1u	Eu	581	.9300			.0008	.0019	.0240	.0012	.0011	.0196	.0000	.0245	.0000	.0000		-.0030	.0000
410	A2u	417	.2973				.0522	.0263	.5194		.0092	.0699	.0016	.0000	.0167		.0075	.0000
F1u	Eu	414	.3078			.1861	.0000	.0655	.1536	.2025	.0331	.0709	.0015	.0000	.0186		-.0397	.0000
350	A2u	351	.0241				.0292	.1493	.0579		.5790	.1018	.0025	.0036	.0302		.0226	.0000
F1u	Eu	344	.0166			.0227	.2925	.4860	.0152	.0530	.0085	.1069	.0026	.0021	.0403		-.0465	.0000
270	A2u	263	.0012				.0000	.0002	.0013		.0149	.0013	.0006	.7233	.2576		-.0004	.0000
F1u	Eu	268	.0009			.0004	.0019	.0039	.0010	.0001	.0001	.0010	.0006	.6925	.2978		-.0001	.0000
170	A2u	167	.4639				.3431	.0628	.0152		.0483	.0565	.0035	.0014	.0104		-.0053	.0000
F1u	Eu	168	.4466			.0148	.0008	.3400	.0005	.0073	.1572	.0576	.0041	.0003	.0157		-.0466	.0000
103	A2u	101	.0031				.0238	.0094	.0299		.0000	.5105	.2280	.0950	.1002		.0000	.0000
F1u	Eu	107	.0032			.0032	.0010	.0197	.0131	.0019	.0015	.3991	.1693	.1014	.2894		-.0029	.0000
70	A2u	69	.0003				.0109	.0070	.0193		.0003	.0772	.0723	.0566	.7562		-.0001	.0000
F1u	Eu	79	.0016			.0027	.0097	.0214	.0748	.0002	.0050	.2339	.1348	.0377	.4853		-.0071	.0000

Distribution d'énergie potentielle pour $Cd_2Ta_2O_7$ (sortie du programme VSEC) .

VECTEURS PROPRES POUR $Cd_2Ta_2O_7$ (sortie du programme VSEC).

mode A1g

574 cm^{-1}	-.2219	.2416	-.0069	-.0803	.0803	-.0482	.0482	-.0073	.0073	-.0274	.0136	-.0057
	.0261	-.0292	-.0049	.0049	.1309	-.1309	-.1765	.1765	-.0003	.0006	.0099	-.0108
	-.0021	.0108										
525 cm^{-1}	-.0069	.0031	-.0914	.0025	-.0025	-.0074	.0074	.2467	-.2467	.0054	.1798	.2496
	.0212	.0057	-.0018	.0018	-.0304	.0304	-.0046	.0046	-.0032	.0055	.0037	-.0008
	.0977	.0008										
519 cm^{-1}	-.0813	-.0634	-.0421	.1387	-.1387	-.1965	.1965	-.0185	.0185	.2013	.0827	-.0101
	.1347	.2143	-.0251	.0251	-.0119	.0119	-.0338	.0338	.0042	-.0073	.0509	.0808
	-.0114	-.0808										
308 cm^{-1}	-.0808	-.0101	.0683	.0793	-.0793	.0766	-.0766	.0180	-.0180	.1264	-.1343	.0050
	-.2072	.1346	.0385	-.0385	.0056	-.0056	-.0443	.0443	.0142	-.0246	-.0782	.0611
	-.0125	-.0611										
247 cm^{-1}	-.0097	-.0035	.0076	.0120	-.0120	.0021	-.0021	-.0042	.0042	.0183	-.0149	-.0054
	-.0171	.0195	.0031	-.0031	.0006	-.0006	-.0048	.0048	-.1435	.2486	-.0064	-.1207
	.1789	.1207										

mode Eg

573 cm^{-1}	.1184	-.1081	.1495	-.2436	-.0282	-.0282	-.0352	.0599	.0352	-.0599	-.0579	.0579
	-.0143	-.0151	.0236	-.0009	.0273	-.0168	-.1362	-.1362	-.1652	.0250	.1652	-.0250
	-.0483	.0483	-.0002	-.0009	-.0010	.0124	.0089	-.0010	-.0124			
524 cm^{-1}	.0491	.0248	.0512	.0163	.1434	.1434	.1758	.1051	-.1758	-.1051	-.0026	.0026
	-.1028	-.1032	.0107	.1447	.0105	.2006	.0079	.0079	.0063	.0121	-.0063	-.0121
	.0084	-.0084	.0128	.0604	.0747	-.0392	.0036	.0747	.0392			
334 cm^{-1}	.0624	.0614	-.0738	-.0416	.0597	.0597	-.0744	.0426	.0744	-.0426	.0564	-.0564
	-.1723	.1666	-.1214	-.1294	.1593	.0910	-.0111	-.0111	.0141	.0071	-.0141	-.0071
	-.0118	.0118	.0153	-.0395	.0658	.0316	-.0411	.0658	-.0316			
309 cm^{-1}	-.0294	-.0633	-.0387	-.0730	.0327	.0327	.0384	-.0697	-.0384	.0697	.0697	-.0697
	.1290	.1377	-.1578	-.0497	-.1809	.0386	-.0249	-.0249	-.0297	.0416	.0297	-.0416
	.0167	-.0167	-.0182	-.0246	-.0289	-.0650	-.0615	-.0289	.0650			
293 cm^{-1}	-.0087	-.0065	.0000	-.0045	-.0148	-.0148	.0016	-.0056	-.0016	.0056	.0089	-.0089
	.0211	.0043	-.0184	.0119	-.0137	-.0213	-.0007	-.0007	-.0033	.0022	.0033	-.0022
	.0004	-.0004	.2860	.1398	.1560	-.0319	.0379	.1560	.0319			

mode A2u

580 cm^{-1}	.2456	.2459	.0002	-.0852	.0618	.0203	-.0021	.0194	-.0194	.0026	-.0083	.0040
	-.0013	-.1232	.1232	-.1740	-.0001	.0002	-.0026	.0005	.0019	.0017		
417 cm^{-1}	.0719	-.0635	-.1036	.0857	-.0581	.2243	-.0329	-.1450	.1660	.0621	.1773	-.1487
	.0316	.0127	.0015	-.0291	.0007	.0002	.0641	-.0519	.0187	-.0543		
351 cm^{-1}	.0130	-.0203	-.0237	.0539	.1165	-.0630	-.2201	-.0655	.0664	.2076	-.1048	-.0718
	-.0221	.0375	.0184	-.0040	-.0145	.0256	-.0448	-.0367	.0968	-.0133		
263 cm^{-1}	.0020	-.0026	.0045	-.0007	-.0032	.0071	.0265	-.0015	-.0137	-.0152	-.0133	.0020
	-.0108	-.0093	.0095	-.0032	-.1615	.2687	-.0219	-.1087	.1746	.1378		
67 cm^{-1}	-.0273	.0442	.0480	.0881	-.0360	.0154	-.0303	-.0524	.0475	-.0134	.0735	-.0434
	.0116	-.0101	.0056	-.0213	-.0025	.0084	.0236	-.0154	-.0052	-.0138		
01 cm^{-1}	.0029	.0018	-.0009	-.0141	.0085	-.0131	-.0004	.0124	-.0106	-.0004	.1233	-.0977
	.0016	.0692	-.0546	.0974	-.0432	.0073	.0033	.0487	-.0279	-.0204		
69 cm^{-1}	-.0006	.0002	.0004	.0065	-.0049	.0071	.0010	-.0057	.0054	.0274	-.0311	.0019
	-.0356	-.0150	.0312	-.0075	-.0129	.0190	-.0723	.0772	-.0348	-.0049		

mode Eu

681 cm^{-1}	.1030	.1053	-.2725	.1576	.0121	-.0198	.0720	-.0277	-.0103	.0094	.0140	.0668
	-.0166	-.0197	.0051	.0012	-.0040	.0038	-.0792	-.1369	.0262	.0665	-.0252	.1572
	-.0636	.0374	-.0001	-.0003	.0017	-.0015	.0013	.0014	.0000			
414 cm^{-1}	-.0675	.0706	-.0537	-.0895	.1335	.0018	-.0910	-.0056	-.0488	.1031	.1349	-.0622
	.1524	.1637	-.1389	-.0970	-.0213	-.1685	.0109	-.0148	-.0033	-.0068	-.0315	.0166
	.0082	-.0145	-.0021	-.0343	-.0494	-.0353	-.0501	-.0496	.0358			
344 cm^{-1}	.0157	-.0120	.0068	.0177	.0385	.1468	.0886	.1849	-.0216	.0203	.0570	-.0260
	-.0623	-.0552	-.0496	.1347	.1940	-.0304	-.0231	.0100	.0065	.0162	-.0218	-.0094
	-.0223	-.0166	.0219	.0598	-.0542	.0675	-.0197	-.0510	-.0484			
268 cm^{-1}	-.0017	.0013	.0026	.0037	.0038	.0091	.0074	.0124	-.0054	-.0022	.0020	-.0023
	-.0019	-.0075	.0039	.0086	.0004	.0156	-.0043	-.0028	.0015	.0051	.0083	.0102
	-.0064	.0078	-.3125	-.1263	.0494	-.1612	-.0299	-.0129	-.1694			
68 cm^{-1}	-.0380	.0310	-.0144	-.0472	-.0152	.0037	.0839	.0017	-.0006	-.0026	-.0103	.0547
	-.0527	-.0491	.0538	-.0001	-.0184	.0663	.0057	.0104	-.0054	-.0005	.0186	-.0164
	.0083	.0003	.0039	.0009	.0233	.0046	.0209	.0262	-.0037			
07 cm^{-1}	-.0007	-.0018	.0017	-.0027	.0045	-.0027	-.0123	.0039	-.0056	.0065	.0034	-.0035
	.0127	.0062	.0591	.0486	-.0222	.1230	-.0241	-.0392	.0215	.0326	-.0320	.0869
	-.0418	.0166	.0477	-.0236	-.0168	-.0560	-.0344	-.0443	-.0659			
79 cm^{-1}	-.0008	.0014	-.0009	-.0006	-.0030	-.0062	.0088	-.0046	.0060	-.0139	-.0008	.0046
	-.0072	-.0069	.0119	-.0368	.0554	-.0484	-.0039	-.0036	-.0299	-.0188	-.0028	-.0391
	.0178	-.0556	.0216	-.0469	-.0610	-.0322	-.0345	-.0335	-.0222			

Coordonnées hexagonales et cartésiennes des atomes de $PbSb_2O_6$ ayant servis à l'analyse en coordonnées normales (a = 0,5287 nm ; c = 0,5364 nm)

Atome	n° atome	X hex. n m x 10	X cart. n m x 10	Y hex. n m x 10	Y cart. n m x 10	Z n m x 10
Pb_1	1	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Sb_1	2	1,762333	1,526225	3,524667	2,643501	2,682000
Sb_2	3	3,524667	3,052451	1,762333	0,000000	2,682000
O_1	4	1,982625	1,717004	0,000000	-0,991312	1,555560
O_2	5	0,000000	0,000000	1,982625	1,982625	1,555560
O_3	6	3,304375	2,861673	3,304375	1,652187	1,555560
O_4	7	0,000000	0,000000	3,304375	3,304375	3,808440
O_5	8	1,982625	1,717004	1,982625	0,991313	3,808440
O_6	9	3,304375	2,861673	0,000000	-1,652187	3,808440
O_7	10	1,982625	1,717004	5,287000	4,295688	1,555560
O_8	11	3,304375	2,861673	5,287000	3,634813	3,808440
O_9	12	5,287000	4,578676	3,304375	0,660875	3,808440
O_{10}	13	5,287000	4,578676	1,982625	-0,660875	1,555560
O	14	-1,982625	-1,717004	-1,982625	-0,991313	1,555560
O	15	0,000000	0,000000	-1,982625	-1,982625	3,808440
O	16	-1,982625	-1,717004	0,000000	0,991312	3,808440
Sb	17	1,762333	1,526225	-1,762333	-2,643499	2,682000
Sb	18	-3,524667	-3,052451	-1,762333	0,000000	2,682000
Pb	19	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	5,364000
O	20	1,982625	1,717004	1,982625	0,991313	-1,555560
O	21	0,000000	0,000000	-1,982625	-1,982625	-1,555560
O	22	-1,982625	-1,717004	0,000000	0,991312	-1,555560
Sb	23	-1,762333	-1,526225	-3,524667	-2,643501	2,682000
Sb	24	-1,762333	-1,526225	1,762333	2,643499	2,682000

Liste des coordonnées internes définies dans l'analyse en coordonnées normales de $PbSb_2O_6$.

	E	C_3^1	C_3^2	C_2^1	C_2^2	C_2^3	i	S_6^1	S_6^5	σd_1	σd_2	σd_3
Sb-O (d)	Sb_1O_1 1	Sb_1O_7 2	Sb_1O_3 3	Sb_1O_4 4	Sb_1O_5 5	Sb_1O_8 6	Sb_2O_9 7	Sb_2O_5 8	Sb_2O_6 9	Sb_2O_1 10	Sb_2O_{10} 11	Sb_2O_3 12
O-Sb-O												
(a_1)	$O_2Sb_1O_7$ 13	$O_7Sb_1O_3$ 14	$O_3Sb_1O_2$ 15	$O_4Sb_1O_5$ 16	$O_5Sb_1O_8$ 17	$O_8Sb_1O_4$ 18	$O_9Sb_2O_6$ 19	$O_5Sb_2O_9$ 20	$O_6Sb_2O_5$ 21	$O_1Sb_2O_{10}$ 22	$O_{10}Sb_2O_3$ 23	$O_3Sb_2O_1$ 24
(a_2)	$O_2Sb_1O_5$ 25	$O_7Sb_1O_4$ 26	$O_3Sb_1O_8$ 27	$O_4Sb_1O_7$	$O_5Sb_1O_2$	$O_8Sb_1O_3$	$O_9Sb_2O_3$ 28	$O_5Sb_2O_1$ 29	$O_6Sb_2O_{10}$ 30	$O_1Sb_2O_5$	$O_{10}Sb_2O_6$	$O_3Sb_2O_9$
(a_3)	$O_2Sb_1O_4$ 31	$O_7Sb_1O_8$ 32	$O_3Sb_1O_5$ 33	$O_4Sb_1O_2$	$O_5Sb_1O_3$	$O_8Sb_1O_7$	$O_9Sb_2O_{10}$ 34	$O_5Sb_2O_3$ 35	$O_6Sb_2O_1$ 36	$O_1Sb_2O_6$	$O_{10}Sb_2O_9$	$O_3Sb_2O_5$
Pb-O (D)	Pb_1O_2 37	Pb_1O_1 38	Pb_1O_{11} 39	Pb_2O_{12} 40	Pb_2O_5 41	Pb_2O_{13} 42	Pb_2O_5	Pb_2O_5	Pb_2O_{13}	Pb_1O_1	Pb_1O_2	Pb_1O_{11}
O-Pb-O												
(b_1)	$O_2Pb_1O_1$ 43	$O_1Pb_1O_{11}$ 44	$O_{11}Pb_1O_2$ 45	$O_{12}Pb_2O_5$ 46	$O_5Pb_2O_{13}$ 47	$O_{13}Pb_2O_{12}$ 48	$O_{12}Pb_2O_{13}$	$O_5Pb_2O_{12}$	$O_{13}Pb_2O_5$	$O_1Pb_1O_2$	$O_2Pb_1O_{11}$	$O_{11}Pb_1O_1$
(b_2)	$O_2Pb_1O'_5$ 49	$O_1Pb_1O'_{12}$ 50	$O_{11}Pb_1O'_{13}$ 51	$O'_{12}Pb_1O_1$	$O'_5Pb_1O_2$	$O'_{13}Pb_1O_{11}$	$O'_{12}Pb_1O_{11}$ 52	$O'_5Pb_1O_1$ 53	$O'_{13}Pb_1O_2$ 54	$O_1Pb_1O'_5$	$O_2Pb_1O'_{13}$	$O_{11}Pb_1O'_{12}$
Pb-O-Sb (g)	$Pb_1O_2Sb_1$ 55	$Pb_1O_1Sb_3$ 56	$Pb_1O_{11}Sb_4$ 57	$Pb_2O_{12}Sb_3$ 58	$Pb_2O_5Sb_1$ 59	$Pb_2O_{13}Sb_4$ 60	$Pb_2O_{12}Sb_5$ 61	$Pb_2O_5Sb_2$ 62	$Pb_2O_{13}Sb_6$ 63	$Pb_1O_1Sb_2$ 64	$Pb_1O_2Sb_6$ 65	$Pb_1O_{11}Sb_5$ 66
Sb-O-Sb (h)	$Sb_1O_5Sb_2$ 67	$Sb_3O_{12}Sb_5$ 68	$Sb_4O_{13}Sb_6$ 69	$Sb_3O_1Sb_2$ 70	$Sb_1O_2Sb_6$ 71	$Sb_1O_3Sb_2$ 72	$Sb_2O_3Sb_1$	$Sb_2O_1Sb_3$	$Sb_6O_2Sb_1$	$Sb_2O_5Sb_1$	$Sb_2O_6Sb_3$	$Sb_5O_{12}Sb_3$

Coordonnées internes de symétrie pour l'étude de $PbSb_2O_6$

Mode A_1g

(d) $s_1 = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 + 7 + 8 + 9 + 10 + 11 + 12$

(a_1) $s_2 = 13 + 14 + 15 + 16 + 17 + 18 + 19 + 20 + 21 + 22 + 23 + 24$

(a_2) $s_3 = 25 + 26 + 27 + 28 + 29 + 30$

(a_3) $s_4 = 31 + 32 + 33 + 34 + 35 + 36$

(D) $s_5 = 37 + 38 + 39 + 40 + 41 + 42$

(b_1) $s_6 = 43 + 44 + 45 + 46 + 47 + 48$

(b_2) $s_7 = 49 + 50 + 51 + 52 + 53 + 54$

(g) $s_8 = 55 + 56 + 57 + 58 + 59 + 60 + 61 + 62 + 63 + 64 + 65 + 66$

(h) $s_9 = 67 + 68 + 69 + 70 + 71 + 72$

Mode A_2g

(d) $s_{10} = 1 + 2 + 3 - 4 - 5 - 6 + 7 + 8 + 9 - 10 - 11 - 12$

(a_1) $s_{11} = 13 + 14 + 15 - 16 - 17 - 18 + 19 + 20 + 21 - 22 - 23 - 24$

(g) $s_{12} = 55 + 56 + 57 - 58 - 59 - 60 + 61 + 62 + 63 - 64 - 65 - 66$

Mode Eg

(d)
$s_{13} = 2(1) - 2 - 3 + 4 + 5 - 2(6) + 2(7) - 8 - 9 - 2(10) + 11 + 12$

$s_{14} = 2(1) - 2 - 3 - 4 - 5 + 2(6) + 2(7) - 8 - 9 + 2(10) - 11 - 12$

$s_{15} = - 2 + 3 - 4 + 5 + 8 - 9 - 11 + 12$

$s_{16} = 2 - 3 - 4 + 5 - 8 + 9 - 11 + 12$

(a_1)
$s_{17} = 2(13) - 14 - 15 + 16 + 17 - 2(18) + 2(19) - 20 - 21 - 2(22) + 23 + 24$

$s_{18} = 2(13) - 14 - 15 - 16 - 17 + 2(18) + 2(19) - 20 - 21 + 2(22) - 23 - 24$

$s_{19} = - 14 + 15 - 16 + 17 + 20 - 21 - 23 + 24$

$s_{20} = 14 - 15 - 16 + 17 - 20 + 21 - 23 + 24$

(a_2)
$s_{21} = 25 - 27 + 28 - 29$

$s_{22} = 25 - 2(26) + 27 + 28 + 29 - 2(30)$

(a_3)
$s_{23} = 31 - 33 + 34 - 35$

$s_{24} = 31 - 2(32) + 33 + 34 + 35 - 2(36)$

(D) $s_{25} = 37 - 38 + 40 - 42$

$s_{26} = 37 + 38 - 2(39) + 30 - 2(41) + 42$

(b_1) $s_{27} = 44 - 45 - 46 + 47$

$s_{28} = 2(43) - 44 - 45 - 46 - 47 + 2(48)$

(b_2) $s_{29} = 49 - 51 + 52 - 53$

$s_{30} = 49 - 2(50) + 51 + 52 + 53 - 2(54).$

(g) $s_{31} = 2(55) - 56 - 57 + 58 + 59 - 2(60) + 2(61) - 62 - 63 + 2(64) + 65 + 66$

$s_{32} = 2(55) - 56 - 57 - 58 - 59 + 2(60) + 2(61) - 62 - 63 + 2(64) - 65 - 66$

$s_{33} = - 56 + 57 - 58 + 59 + 62 - 63 - 65 + 66$

$s_{34} = 56 - 57 - 58 + 59 - 62 + 63 - 65 + 66$

(h) $s_{35} = 2(67) - 68 - 69 - 70 - 71 + 2(72)$

$s_{36} = 68 - 69 - 70 + 71$

Mode A_1u

(d) $s_{37} = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12$

(a_1) $s_{38} = 13 + 14 + 15 + 16 + 17 + 18 - 19 - 20 - 21 - 22 - 23 - 24$

(a_2) $s_{39} = 25 + 26 + 27 - 28 - 29 - 30$

(a_2) $s_{40} = 31 + 32 + 33 - 34 - 35 - 36$

(b_2) $s_{41} = 49 + 50 + 51 - 52 - 53 - 54$

(g) $s_{42} = 55 + 56 + 57 + 58 + 59 + 60 - 61 - 62 - 63 - 64 - 65 - 66$

Mode A_2u

(d) $s_{43} = 1 + 2 + 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 + 10 + 11 + 12$

(a_1) $s_{44} = 13 + 14 + 15 - 16 - 17 - 18 - 19 - 20 - 21 + 22 + 23 + 24$

(D) $s_{45} = 37 + 38 + 39 - 40 - 41 - 42$

(b_1) $s_{46} = 43 + 44 + 45 - 46 - 47 - 48$

(g) $s_{47} = 55 + 56 + 57 - 58 - 59 - 60 - 61 - 62 - 63 + 64 + 65 + 66$

(h) $s_{48} = 67 + 68 + 69 - 70 - 71 - 72$

Mode Eu

(d) $s_{49} = 2(1) - 2 - 3 + 4 + 5 - 2(6) - 2(7) + 8 + 9 + 2(10) - 11 - 12$

$s_{50} = 2(1) - 2 - 3 - 4 - 5 + 2(6) - 2(7) + 8 + 9 - 2(10) + 11 + 12$

$s_{51} = - 2 + 3 - 4 + 5 - 8 + 9 + 11 - 12$

$s_{52} = 2 - 3 - 4 + 5 + 8 - 9 + 11 - 12$

$$s_{53} = 2(13) - 14 - 15 + 16 + 17 - 2(18) - 2(19) + 20 + 21 + 2(22) - 23 - 24$$

(a_1)

$$s_{54} = 2(13) - 14 - 15 - 16 - 17 + 2(18) - 2(19) + 20 + 21 - 2(22) + 23 + 24$$

$$s_{55} = -14 + 15 - 16 + 17 - 20 + 21 + 23 - 24$$

$$s_{56} = +14 - 15 - 16 + 17 + 20 - 21 + 23 - 24$$

(a_2)

$$s_{57} = 25 - 27 - 28 + 29$$

$$s_{58} = 25 - 2(26) + 27 - 28 - 29 + 2(30)$$

(a_3)

$$s_{59} = 31 - 33 - 34 + 35$$

$$s_{60} = 31 - 2(32) + 33 - 34 - 35 + 2(36)$$

(D)

$$s_{61} = 37 - 38 - 40 + 42$$

$$s_{62} = 37 + 38 - 2(39) - 40 + 2(41) - 42$$

(b_1)

$$s_{63} = 44 - 45 + 46 - 47$$

$$s_{64} = 2(43) - 44 - 45 + 46 + 47 - 2(48)$$

(b_2)

$$s_{65} = 49 - 51 - 52 + 53$$

$$s_{66} = 49 - 2(50) + 51 - 52 - 53 + 2(54)$$

$$s_{67} = 2(55) - 56 - 57 + 58 + 59 - 2(60) - 2(61) + 62 + 63 + 2(64) - 65 - 66$$

(g)

$$s_{68} = 2(55) - 56 - 57 - 58 - 59 + 2(60) - 2(61) + 62 + 63 - 2(64) + 65 + 66$$

$$s_{69} = -56 + 57 - 58 + 59 - 62 - 63 + 65 - 66$$

$$s_{70} = 56 - 57 - 58 + 59 + 62 - 63 + 65 - 66$$

(h)

$$s_{71} = 2(67) - 68 - 69 + 70 + 71 - 2(72)$$

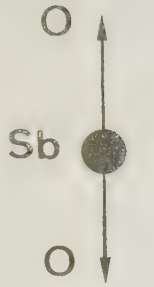
$$s_{72} = 68 - 69 + 70 - 71$$

Matrice f correspondant aux liaisons Sb-O dans $Pb\,Sb_2O_6$ –

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	d_{11}	d_{12}
d_1	d	d^*	d^*	d'	d^*	d^o					$d^\bullet$	
d_2	d^*	d	d^*	d^*	d^o	d'				$d^\bullet$		
d_3	d^*	d^*	d	d^o	d'	d^*						$d^\bullet$
d_4	d'	d^*	d^o	d	d^*	d^*	$d^\bullet$					
d_5	d^*	d^o	d'	d^*	d	d^*		$d^\bullet$				
d_6	d^o	d'	d^*	d^*	d^*	d			$d^\bullet$			
d_7				$d^\bullet$			d	d^*	d^*	d^o	d'	d^*
d_8					$d^\bullet$		d^*	d	d^*	d^*	d^o	d'
d_9						d°	d^*	d^*	d	d'	d^*	d^o
d_{10}		$d^\bullet$					d^o	d^*	d'	d	d^*	d^*
d_{11}	$d^\bullet$						d'	d^o	d^*	d^*	d	d^*
d_{12}			$d^\bullet$				d^*	d'	d^o	d^*	d^*	d

	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	d_{11}	d_{12}
D_1	dD										dD	
D_2		dD								dD		
D_3			dD									dD
D_4				dD			dD					
D_5					dD			dD				
D_6						dD			dD			

Matrice f correspondant aux interactions entre les liaisons Sb-O et Pb-O dans $Pb\,Sb_2O_6$.



d^o

d^*

d'

$d^\bullet$

dD

	A1g	Eg	A2u	Eu
interactions d.d	$d + 3\,d^* + d' + d^o + d^\bullet$	1e, 3e d : $d - \frac{1}{2}d^* + \frac{1}{2}d' - d^o + \frac{1}{2}d^\bullet$; 2e, 4e d : $d - \frac{3}{2}d^* - \frac{1}{2}d' + d^o - \frac{1}{2}d^\bullet$	$d + d^* - d'\,d + d^\bullet$	1e, 3e d : $d - \frac{1}{2}d^* + \frac{1}{2}d' - d^o - \frac{1}{2}d^\bullet$; 2e, 4e d : $d - \frac{3}{2}d^* - \frac{1}{2}d' + d^o + \frac{1}{2}d^\bullet$
interactions d.D	$2\sqrt{2}\,d.D$	1er d, 1er D : $\sqrt{6}\,d.D$; 2e d, 2e D : $\sqrt{2}\,d.D$; 3e d, 2e D : $-\sqrt{6}\,d.D$; 4e d, 1e D : $-\sqrt{2}\,d.D$	$2\sqrt{2}\,d.D$	1er d, 2e D : $\sqrt{2}\,d.D$; 2e d, 1e D : $\sqrt{6}\,d.D$; 3e d, 1e D : $\sqrt{2}\,d.D$; 4e d, 2e D : $\sqrt{6}\,d.D$

Expression littérale des constantes de force diagonales

pour les différents modes dans l'analyse de $PbSb_2O_6$

Distribution d'énergie potentielle pour $PbSb_2O_6$.

POTENTIAL ENERGY DISTRIBUTION

TYPE OF PbSb2O6 ENTIER

d•0142	d•2100	d•0157	d•0431	d•0294	a_1•0829	a_2•0003	a_3•1094	D•1061	b•0006	a•0010	h•0693	dD=•0772
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 399.7 CM-1												
•0047	•0000	=•0003	•0010	•0006	•3206	•5471	•0017	•1073	•0123	•0089	•0011	=•0099
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 540.2 CM-1												
•0451	•1699	•0454	=•1420	=•1688	•0245	•0000	•0000	•0000	•0000	•0067	•0000	•0000
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 569.4 CM-1												
•0000	•0048	•0013	=•0042	=•0012	•9554	•0000	•0000	•0000	•0000	•0172	•0000	•0000
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 636.2 CM-1												
•0338	=•0014	•0267	=•0536	=•0401	•0891	•0048	•0199	•0410	•0025	•0071	•0126	=•0316
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 636.2 CM-1												
•0338	=•0014	•0267	=•0534	=•1400	•0691	•0048	•0199	•0410	•0025	•0071	•0126	=•0316
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 693.2 CM-1												
•0326	=•2879	=•0198	•0611	•0293	•0969	•0007	•1482	•1691	•0013	•0044	•0941	=•1190
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 693.2 CM-1												
•0326	=•2879	=•0198	•0611	•0293	•0969	•0007	•1482	•1691	•0013	•0044	•0941	=•1190
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 788.2 CM-1												
•0256	=•0491	=•0131	=•0458	•1182	•6050	•0234	•0221	•0447	•0025	•0095	•0141	•0419
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 788.2 CM-1												
•0256	=•0491	=•0131	=•0458	•1182	•6050	•0234	•0221	•0447	•0025	•0095	•0141	•0419
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 911.0 CM-1												
•0383	=•0592	=•0071	•0018	•0104	•0810	•3506	•2680	•0010	•0007	•0096	•1696	=•0548
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 911.3 CM-1												
•0383	=•0592	=•0071	•0018	•0104	•0810	•3506	•2690	•0010	•0007	•0096	•1696	=•0548
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 943.9 CM-1												
•0509	•2708	=•0342	•0838	=•0393	•0526	•0000	•0780	•0608	•0013	•0060	•0000	•0000
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 819.8 CM-1												
•1304	•1106	•0299	=•0957	•0944	•1684	•0000	•0000	•0937	•0003	•0012	•1053	=•0894
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 233.7 CM-1												
•0334	•0048	•0013	=•0042	•0019	•4701	•0000	•0000	•5237	•0033	•0110	•0046	=•0440
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 101.7 CM-1												
•1092	•0170	•0051	=•0164	•0077	•2998	•0000	•0000	•3939	•0587	•0300	•0181	•0759
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 557.6 CM-1												
•0237	=•0032	•0025	=•0103	•0337	•1115	•0103	•0154	•1580	•0002	•0036	•0973	=•1116
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 557.6 CM-1												
•0237	=•0032	•0025	=•0103	•0337	•1115	•0103	•0154	•1580	•0002	•0036	•0973	=•1116
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 476.3 CM-1												
•0203	=•1792	=•0542	=•0304	=•0812	•1181	•0021	•1666	•0304	•0022	•0114	•0065	=•0126
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 476.3 CM-1												
•0203	=•1792	=•0542	=•0304	=•0812	•1181	•0021	•1666	•0304	•0022	•0114	•0065	=•0126
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 318.2 CM-1												
•0153	=•0503	•0003	•0208	•0004	•4153	•4083	•0105	•0060	•0066	•0053	•0134	•0081
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 318.2 CM-1												
•0153	=•0503	•0003	•0208	•0004	•4153	•4083	•0105	•0060	•0066	•0053	•0134	•0081
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 113.4 CM-1												
•0359	=•0032	•0017	•0027	•0026	•0370	•0160	•0000	•7875	•0248	•0274	•0058	•0618
•0000	•0000	•0000										
FREQUENCE = 113.4 CM-1												
•0359	=•0032	•0017	•0027	•0026	•0370	•0160	•0000	•7875	•0248	•0274	•0058	•0618
•0000	•0000	•0000										

Facteurs de structure observés et calculés

lors de l'étude du monocristal :

$$Pb_{1,98}Nb_{1,767}Zn_{0,233}O_{6,62}$$

VALEUR DES PLANS CALCULES AVANT LE CYCLE 4

H	K	L	Fo	Fc	RPLAN	PH	H	K	L	Fo	Fc	RPLAN	PH	H	K	L	Fo	Fc	RPLAN	PH	H	K	L	Fo	Fc	RPLAN	PH
3	6	0	11.7	11.1	.05*183		3	3	0	23.8	47.6	-.50*	0	2	2	0	497.4	521.8	-.05*	6	9	0	0	17.4	9.1	.48*356	
6	0	0	304.8	289.7	.05*	8	4	4	0	253.1	238.3	.06*	8	3	0	0	36.0	45.2	-.20*181		6	2	1	35.3	23.2	.34*	52
5	1	1	69.7	56.5	.19*204		-6	-4	1	28.8	24.6	.15*	34	3	2	1	39.7	41.1	-.03*220		1	3	1	92.7	81.0	.13*201	
-3	-7	1	29.8	17.5	.41*226		2	1	1	147.7	148.6	-.01*192		0	2	1	105.7	99.3	.06*	18	9	-1	1	15.1	14.3	.05*251	
1	0	1	103.3	96.1	.07*200		0	8	1	55.1	42.4	.23*	22	7	3	1	29.8	16.1	.46*231		-1	-2	1	146.8	146.5	.00*192	
4	6	1	25.2	24.4	.03*	34	-1	4	1	89.4	79.2	.11*201		3	5	1	47.4	35.8	.24*210		6	-1	1	65.9	59.5	.10*203	
8	1	1	17.0	15.9	.07*239		7	-3	1	47.3	52.5	-.10*204		1	6	1	46.7	41.7	.11*208		2	4	1	80.6	68.3	.15*	20
-3	8	1	50.2	34.5	.31*212		-2	6	1	75.7	68.5	.10*	20	5	-2	1	39.7	42.6	-.07*218		0	5	1	68.9	98.2	-.30*195	
4	0	1	70.6	59.9	.15*	27	4	3	1	50.4	55.1	-.08*203		8	-2	1	25.8	22.9	.11*	53	-1	7	1	45.9	45.1	.02*206	
9	-4	1	15.4	31.7	-.51*211		3	7	2	15.7	1.7	.89*183		5	3	2	20.4	3.5	.83*182		10	-4	2	168.8	163.6	.03*	9
6	4	2	179.7	165.4	.08*	9	-1	9	2	15.1	2.0	.86*189		8	0	2	200.7	192.7	.04*	9	-3	10	2	23.6	2.8	.88*182	
4	2	2	349.4	345.0	.01*	7	8	-3	2	18.1	2.4	.87*183		2	6	2	260.5	235.4	.10*	8	-2	8	2	244.4	233.4	.05*	8
2	0	2	587.1	583.3	.01*	6	0	4	2	430.6	434.6	-.01*	7	6	-2	2	316.9	342.4	-.07*	7	5	5	3	36.6	23.0	.37*215	
3	6	3	22.6	27.1	-.17*215		7	1	3	38.7	28.7	.26*215		-1	8	3	41.7	32.9	.21*210		8	-1	3	34.3	29.2	.15*214	
3	3	3	79.8	65.6	.18*201		0	0	3	105.3	93.5	.11*	20	1	1	3	105.3	99.4	.06*199		1	7	3	32.7	32.8	-.00*210	
10	-5	3	34.4	22.8	.34*215		4	1	3	82.2	75.7	.08*200		8	-4	3	49.0	42.7	.13*	26	6	-3	3	74.4	65.4	.12*201	
4	-2	3	89.1	80.5	.10*	20	2	-1	3	108.6	98.4	.09*199		6	3	3	19.8	17.8	.10*240		3	0	3	40.4	33.8	.16*240	
4	4	3	53.4	41.8	.22*	27	1	4	3	50.4	50.1	.01*211		2	5	3	42.6	49.8	-.14*205		5	2	3	16.9	28.2	-.40*227	
6	0	3	48.5	37.9	.22*	35	9	-3	3	16.7	16.9	-.01*245		0	6	3	76.0	71.6	.06*	17	-2	7	3	41.3	49.1	-.16*205	
5	-1	3	79.6	76.7	.04*200		0	3	3	119.3	123.5	-.03*194		-3	9	3	18.3	28.9	-.37*212		2	2	3	93.3	79.8	.14*	20
4	6	4	182.0	161.2	.11*	9	5	4	4	10.6	4.9	.53*354		6	2	4	261.6	247.6	.05*	8	-4	10	4	171.2	161.2	.06*	9
5	1	4	36.3	27.8	.23*181		7	3	4	30.5	14.0	.54*181		0	8	4	201.6	189.0	.06*	9	9	-1	4	19.8	7.3	.63*182	
8	-2	4	247.7	247.5	.00*	8	8	1	4	18.4	4.9	.73*183		3	5	4	44.7	30.9	.31*181		10	-3	4	36.9	12.9	.65*181	
2	4	4	350.7	330.9	.06*	8	6	-1	4	40.2	27.0	.33*181		9	-4	4	16.2	7.0	.57*356		4	0	4	423.4	416.1	.02*	7
2	1	4	34.9	40.3	-.13*	0	3	-1	4	35.6	40.2	-.11*	0	0	5	4	40.3	40.4	-.00*	0	1	3	4	36.8	35.9	.02*181	
-2	6	4	331.9	330.8	.00*	8	0	2	4	469.0	468.1	.00*	7	-3	8	4	38.7	31.4	.19*181		3	7	5	18.7	13.0	.31*249	
2	6	5	31.3	20.5	.34*	58	0	7	5	20.2	26.1	-.23*224		4	2	5	70.6	60.8	.14*	22	-4	9	5	21.1	29.0	-.27*213	
5	0	5	71.1	94.1	-.24*195		6	-2	5	67.0	61.7	.08*	21	-3	7	5	42.1	52.8	-.20*203		-2	5	5	51.4	50.0	.03*211	
4	-1	5	71.9	56.2	.22*209		-1	6	5	47.5	38.6	.19*215		0	4	5	74.2	69.7	.06*	22	3	1	5	71.2	57.2	.20*209	
1	5	5	47.8	38.4	.20*215		2	3	5	52.1	49.7	.05*211		3	4	5	44.1	51.2	-.14*204		5	3	5	37.3	21.3	.43*235	
7	-1	5	47.8	37.0	.23*211		-2	8	5	28.6	20.8	.27*	57	8	0	5	40.9	34.4	.16*	26	-1	9	5	15.5	14.9	.04*243	
10	-4	5	21.4	23.2	-.08*	35	1	2	5	122.3	127.7	-.04*194		-3	10	6	20.5	12.9	.37*251		2	0	5	142.3	147.2	-.03*	11
0	1	5	106.1	100.7	.05*199		-1	3	5	122.4	127.7	-.04*194		6	4	5	24.9	22.2	.11*	36	4	5	5	23.9	30.6	-.22*211	
6	1	5	37.2	37.5	-.01*211		8	-3	5	35.4	21.3	.40*235		7	1	6	20.9	1.9	.91*	1	6	0	6	292.0	280.8	.04*	8
10	-5	6	20.9	3.1	.85*	2	4	-2	6	441.1	440.5	.00*	7	5	5	6	25.8	2.9	.89*	2	8	-4	6	242.7	232.9	.04*	8
1	7	6	10.8	1.7	.84*	1	8	-1	6	17.8	1.4	.92*	2	0	6	6	278.7	280.0	-.00*	8	2	2	6	432.8	439.2	-.01*	7
4	4	6	256.8	230.9	.10*	8	0	0	6	616.6	592.2	.04*	6	9	-1	7	28.6	21.3	.25*218		0	8	7	18.8	14.8	.21*	82
4	3	7	44.7	49.4	-.09*204		5	1	7	49.6	35.0	.29*218		-4	10	7	23.6	14.4	.39*	62	3	2	7	68.7	94.7	-.27*196	
1	3	7	78.4	70.7	.10*202		7	-3	7	44.4	46.6	-.05*206		5	-2	7	69.8	95.0	-.27*196		-2	6	7	47.2	39.5	.16*	33
6	-1	7	47.2	36.7	.22*216		-1	4	7	78.9	70.8	.10*202		0	5	7	47.1	57.7	-.18*204		4	0	7	83.3	75.5	.09*	19
2	1	7	87.5	86.8	.01*200		6	2	7	33.2	28.0	.16*	36	3	-1	7	89.2	84.5	.05*200		4	6	7	17.6	14.9	.15*	58
3	5	7	31.2	19.1	.39*243		7	0	7	24.0	41.7	-.42*205		-3	8	7	29.7	18.7	.37*246		2	4	7	49.0	40.7	.17*	32
8	-2	7	39.3	27.0	.31*	38	-1	7	7	34.7	35.6	-.03*212		0	2	7	122.6	122.5	.00*	13	1	6	7	32.8	33.2	-.01*214	
8	1	7	28.5	23.2	.19*214		1	0	7	151.6	146.0	.04*193		7	2	8	16.3	4.0	.76*356		2	6	8	227.6	221.9	.03*	8
8	0	8	160.7	153.1	.05*	10	0	4	8	383.3	403.1	-.05*	7	-2	5	8	41.7	43.0	-.03*179		6	-2	8	301.1	293.2	.03*	8
-1	3	8	38.6	36.4	.06*	0	0	1	8	35.2	40.6	-.13*179		1	2	8	38.6	35.8	.07*	0	4	2	8	303.2	293.0	.03*	8
5	0	8	40.7	28.3	.30*	0	9	-2	8	13.5	4.8	.64*357		-2	8	8	221.9	221.9	.00*	8	2	0	8	496.1	523.3	-.05*	6
2	3	8	41.3	41.8	-.01*179		6	3	9	21.8	17.3	.21*236		1	7	9	35.5	34.8	.02*206		6	0	9	42.4	35.7	.16*	32
4	1	9	67.9	65.8	.03*201		5	-1	9	68.4	63.3	.07*202		8	-4	9	41.4	32.6	.21*	30	6	-3	9	77.4	73.8	.05*198	
1	1	9	91.4	84.3	.08*201		8	-1	9	40.9	32.2	.21*208		2	-1	9	88.3	85.2	.04*200		0	6	9	51.3	49.8	.03*	22
3	0	9	35.5	43.5	-.18*219		1	4	9	48.0	53.1	-.10*207		2	2	9	49.5	46.0	.07*	32	0	3	9	80.3	73.8	.08*202	
4	-2	9	52.6	45.3	.14*	33	2	5	9	33.7	39.1	-.14*210		-2	7	9	33.1	37.7	-.12*211		7	1	9	41.3	30.7	.26*210	

-1	8	9	34.3	32.4	.05.208	3	3	9	76.7	73.5	.04.158	9	-3	9	20.4	16.0	.22.243	-1	5	9	47.7	54.3	-.12.206					
4	4	9	42.3	34.0	.20. 29	0	0	9	48.2	28.6	.41. 83	6	2	10	210.6	200.8	-.05. 8	-8	-2	10	202.8	200.8	.01. 8					
0	8	10	170.1	169.0	.01. 9	7	0	10	16.3	1.3	.92. 3	2	4	10	287.8	284.3	.01. 8	9	-4	10	14.7	3.1	.79. 1					
-2	6	10	284.3	283.7	.00. 8	-3	8	10	16.9	3.1	.82.168	0	2	10	436.4	438.6	-.01. 7	4	0	10	342.7	349.5	-.02. 7					
2	6	11	34.7	27.7	.20. 31	6	1	11	35.3	32.2	.09.213	4	2	11	43.0	41.2	.04. 27	6	-2	11	45.6	42.6	.07. 26					
-3	7	11	17.7	32.3	-.45.216	1	2	11	53.1	59.1	-.10.207	-2	8	11	34.0	28.8	.15. 30	-1	3	11	51.4	60.5	-.15.207					
7	-1	11	39.0	30.8	.21.215	0	4	11	47.1	45.6	.03. 28	3	1	11	71.9	69.7	.03.201	1	5	11	53.0	52.9	.00.202					
2	0	11	39.4	37.7	.04. 41	4	5	11	18.4	18.4	.00.231	5	3	11	54.6	40.4	.26.204	-1	6	11	52.2	51.9	.01.203					
8	0	11	29.5	25.1	.15. 30	0	7	11	21.2	25.8	-.18.220	8	-3	11	52.5	40.9	.22.203	4	-1	11	75.8	69.2	.09.201					
-2	5	11	47.9	43.0	.10.213	0	1	11	72.2	65.5	.09.206	2	3	11	49.8	42.9	.14.213	3	6	12	16.0	9.5	.40. 2					
7	1	12	22.2	2.5	.89.162	0	6	12	213.8	209.3	.02. 9	9	-3	12	16.1	11.0	.32.177	4	-2	12	345.8	340.6	.02. 8					
8	-1	12	16.3	1.3	.92.144	8	-4	12	205.4	193.5	.06. 9	3	0	12	23.2	45.7	-.49.178	6	3	12	18.0	9.0	.50.177					
4	4	12	197.7	193.6	.02. 9	-3	9	12	13.9	11.6	.17. 2	6	0	12	258.9	251.4	.03. 8	2	2	12	341.5	340.8	.00. 8					
0	3	12	43.6	46.7	-.07. 1	0	0	12	456.7	429.9	.06. 7	1	6	13	23.6	26.5	-.11.219	5	1	13	35.9	24.1	.33.232					
-3	8	13	18.2	15.2	.17.276	6	-1	13	35.9	24.6	.31.231	4	0	13	47.0	46.5	.01. 25	2	1	13	75.3	76.2	-.01.200					
-2	6	13	31.6	29.4	.07. 36	5	-2	13	42.4	59.7	-.29.202	3	-1	13	75.7	76.5	-.01.200	-1	7	13	19.8	27.9	-.29.217					
1	0	13	83.1	88.3	-.06.198	1	3	13	63.9	45.6	.29.212	4	3	13	40.8	39.2	.04.207	2	4	13	33.2	28.5	-.14. 37					
0	5	13	52.9	58.1	-.09.201	7	-3	13	40.5	38.4	.05.208	8	-2	13	18.8	14.3	.24. 68	0	2	13	81.6	89.3	-.09. 14					
3	2	13	39.1	58.4	-.33.203	3	5	13	21.8	15.1	.31.274	-1	4	13	48.5	44.7	.08.212	0	4	14	293.4	292.3	.00. 8					
-3	7	14	17.6	5.2	.70. 12	6	-2	14	243.7	238.3	.02. 8	-2	8	14	181.8	171.9	.05. 9	5	0	14	19.9	8.4	.58. 8					
4	4	15	16.7	13.7	.18. 64	6	0	15	17.1	14.5	.15. 78	-2	7	15	34.3	38.6	-.11.206	0	3	15	78.1	79.7	-.02.198					
4	-2	15	41.9	39.0	.07. 28	2	-1	15	68.2	70.8	-.04.201	0	6	15	20.7	20.8	-.00. 43	3	0	15	47.1	58.5	-.20.204					
-1	1	15	69.4	70.2	-.01.201	2	5	15	34.6	40.0	-.13.205	2	2	15	40.4	39.6	-.02. 28	1	4	15	32.3	40.5	-.20.211					
-1	5	15	32.9	40.3	-.18.211	3	3	15	29.8	26.9	.10.225	5	-1	15	50.1	47.4	.05.206	4	1	15	47.0	48.3	-.03.205					
6	-3	15	31.4	27.0	.14.224	0	0	15	78.3	70.0	.11. 17	7	0	16	39.9	16.4	.59. 3	-3	8	16	17.1	7.0	.59.167					
5	-2	16	50.2	37.8	.25. 2	-2	6	16	227.8	228.1	-.00. 8	1	0	16	42.1	38.4	.09. 3	4	0	16	242.9	249.8	-.03. 9					
0	2	16	302.6	301.7	.00. 8	2	4	16	226.6	227.8	-.01. 8	3	2	16	50.2	37.2	.26. 3	6	-1	16	14.6	3.0	.79.142					
5	1	16	16.2	3.8	.76.151	6	1	17	28.8	26.3	.09.214	1	5	17	37.1	40.7	-.09.205	5	0	17	17.0	38.3	-.56.209					
0	4	17	19.7	17.2	.13. 64	1	2	17	41.0	57.4	-.29.204	-2	5	17	30.5	25.7	.16.230	-6	-2	17	26.6	22.2	.17. 37					
0	1	17	41.5	45.9	-.09.212	2	3	17	30.1	26.3	.13.229	4	2	17	25.4	22.7	.11. 36	3	1	17	50.3	49.4	.02.206					
4	-1	17	50.3	49.8	.01.205	7	-1	17	30.1	25.6	.15.215	-1	6	17	36.2	40.4	-.10.205	2	0	17	20.6	18.0	.12. 79					
-1	3	17	42.7	57.1	-.25.204	5	-2	18	23.8	3.6	.85. 28	0	-6	18	174.8	170.7	-.02. 9	-3	0	18	24.0	6.8	.76. 28					
4	-2	18	244.9	246.5	-.01. 8	-1	5	18	17.6	7.7	.56. 18	0	0	18	314.5	300.1	.05. 8	2	2	18	247.5	245.9	.01. 8					
7	-2	18	23.4	3.7	.84. 28	6	0	18	171.5	177.4	-.03. 9	5	1	19	34.1	27.2	.20.216	3	2	19	22.3	41.5	-.46.207					
4	0	19	18.2	19.9	-.08. 41	0	5	19	19.8	20.4	-.03.238	7	-3	19	23.7	20.2	.15.227	-5	-2	19	26.6	42.6	-.38.206					
1	0	19	44.7	53.9	-.17.205	1	3	19	40.6	43.8	-.07.207	3	-1	19	36.0	34.9	.03.218	6	-1	19	37.6	28.5	.24.214					
-1	4	19	42.8	42.9	-.00.208	2	1	19	34.1	35.3	-.03.217	4	3	19	21.3	21.0	.01.225	6	-2	20	175.5	172.1	.02. 9					
0	4	20	203.3	205.0	-.01. 9	4	-2	20	169.0	172.3	-.02. 9	-2	0	20	261.1	265.4	-.02. 8	0	-3	21	52.2	57.9	-.10.200					
5	-1	21	35.8	34.1	.05.209	-1	5	21	19.3	24.6	-.21.223	3	0	21	23.3	27.5	-.15.224	1	1	21	41.2	44.1	-.07.208					
2	-1	21	40.7	43.9	-.07.208	4	1	21	34.8	35.1	-.01.208	3	3	21	21.7	20.3	.06.229	6	-3	21	20.4	20.3	.00.229					
3	2	22	25.3	16.5	.35. 11	5	-2	22	22.9	17.4	.24. 10	1	0	22	28.3	19.7	.30. 12	0	2	22	209.7	210.1	-.00. 9					
4	0	22	172.2	178.8	-.04. 9	-1	3	23	24.9	28.9	-.14.219	1	2	23	22.1	29.0	-.24.219	3	1	23	27.0	33.5	-.19.210					
4	-1	23	30.2	33.4	-.10.211	0	1	23	44.3	44.2	.00.207	0	0	24	169.9	172.3	-.01. 11	3	0	24	38.7	24.6	.36. 9					
2	-1	24	24.2	21.2	-.12. 12	1	-1	24	26.7	21.1	-.21. 12	0	-3	24	24.8	28.3	-.13. 8	1	0	25	30.1	41.2	-.27.206					
1	4	18	16.3	6.5	.60. 21	1	3	22	18.0	13.4	.25. 15	2	6	14	186.7	172.0	.08. 9	4	2	14	236.0	238.8	-.01. 8					
2	0	14	352.9	357.0	-.01. 7																							

AVANT LE CYCLE 4

R NON PONDERE .088